

Sini Niiranen

**Plasmakäsitellyn nestekidepolymeerin
ja silikonin välisen adheesion
heikkeneminen kiihdytetyissä
ympäristörasitustesteissä**

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi
diplomi-insinöörin tutkintoa varten Espoossa 18.3.2011.

Työn valvoja:

Prof. Mervi Paulasto-Kröckel

Työn ohjaaja:

TkT Markus Turunen



Aalto-yliopisto
Sähkötekniikan korkeakoulu

Tekijä: Sini Niiranen		
Työn nimi: Plasmakäsittelyn nestekidepolymeerin ja silikonin välisen adheesioheikkeneminen kiihdytetyissä ympäristörasitustesteissä		
Päivämäärä: 18.3.2011	Kieli: Suomi	Sivumäärä: 7+62
Elektroniikan laitos		
Professori: Elektroniikan integrointi ja luotettavuus		Koodi: S-113
Valvoja: Prof. Mervi Paulasto-Kröckel		
Ohjaaja: TkT Markus Turunen		
<p>Työssä tutkittiin plasmaesikäsittelyn nestekidepolymeerin (LCP) ja silikoniliiman välisen adheesioheikkenemistä ympäristörasitustesteissä. Polymeerien käyttö on lisääntynyt jatkuvasti elektroniikan valmistusmateriaalina. Polymeerien välisen adheesioheikentäminen on yksi suurista haasteista elektroniikan valmistuksessa. Tässä työssä tutkittiin polymeerien välisen adheesioheikentämisen mekanismeja ja polymeerien esikäsittelyä. Työssä käytiin myös läpi erilaisia ympäristörasitusmenetelmiä ja niiden käyttöä elektroniikan luotettavuuden testauksessa. Lisäksi työssä tutkittiin adheesioheikentämismekanismia, jotka johtuvat ympäristörasituksista.</p> <p>VTI Technologies:n toimittamat tutkimusmateriaalit, eli silikoniliima ja Vectra-nestekidepolymeeri, ovat erään kiihtyvyysanturin valmistusmateriaaleja. Nestekidepolymeeristä valmistetun komponenttikotelon pintaa esikäsiteltiin erilaisilla plasmakäsittelyillä, ennen kuin silikoniliima levitettiin LCP:n pinnalle. LCP:n pintaa analysoitiin kontaktikulmamittauksien, profilometrin sekä röntgenfotoelektroni- ja infrapunaspektroskopian avulla. LCP:n pinnassa havaittiin eroja happi- ja argonkaasuilla suoritettujen plasmakäsittelyiden jälkeen. Pinnan kostutusominaisuudet ja karheus muuttuivat esikäsittelyjen aikana. Pinnassa tapahtui myös kemiallisia muutoksia riippuen käytettävästä plasmakaasusta. Adheesiota LCP:n ja silikonin välillä mitattiin leikkauslujuustestillä eli työntötestillä. Esikäsittelyt paransivat adheesiota merkittävästi.</p> <p>Ympäristörasitustesteissä keskityttiin kosteuden, lämpötilan ja korroosiokaasujen vaikutukseen. Näytteitä asetettiin korotettuun lämpötilaan ja korroosiotestiin sekä erilaisiin lämpötila- ja kosteuspitotesteihin. Adheesiota eniten heikentävä rasitus oli kosteus. Vesimolekyylit tunkeutuvat rajapinnalle ja häiritsevät rajapinnan yli olevia vetysidoksia. Korotettu lämpötila paransi adheesioheikentämisen voimakkuutta kuivatamalla rajapintaa ja mahdollisti vetysidosten uudelleenmuodostumisen. Korroosiokaasut silloittivat silikonin edelleen, mutta adheesioheikentämisen voimakkuudelle niillä oli vähäinen merkitys.</p>		
Avainsanat: adheesio, heikkeneminen, LCP, silikonin, plasmakäsittely, ympäristö- rasitustesti		

Author: Sini Niiranen		
Title: Weakening of the adhesion between plasma treated liquid crystal polymer and silicone under accelerated environmental stress tests		
Date: 18.3.2011	Language: Finnish	Number of pages:7+62
Department of Electronics		
Professorship: Electronics integration and reliability		Code: S-113
Supervisor: Prof. Mervi Paulasto-Kröckel		
Instructor: D.Sc. (Tech.) Markus Turunen		
<p>The focus of this work was in the weakening of adhesion between plasma pretreated liquid crystal polymer (LCP) and silicone adhesive under environmental stress tests. The use of polymers has been growing as a electronics manufacturing material. Improving the adhesion between the polymers is one of the major challenges in the electronics manufacturing. In this work adhesion mechanisms between polymers were studied as well as polymer surface pretreatments. Environmental stresses, stress tests and their use in electronics reliability testing were covered in this work. Adhesion weakening mechanisms under stress were also studied.</p> <p>VTI Technologies supplied the research materials, silicone adhesive and Vectra liquid crystal polymer, for this work. Materials are used in acceleration sensor manufacturing. The component package was made of liquid crystal polymer and the surface was pretreated with plasma before silicone adhesive was dispensed on the surface. The surface of the LCP was analyzed with sessile drop test, profilometer and X-ray photoelectron and infrared spectroscopy. Some differences on the surface of the LCP were found after oxygen and argon based plasma treatments. Wetting properties and surface roughness changed during the pretreatments. There were also chemical changes in the LCP surface depending on the the plasma prosess gas. Adhesion between the LCP and the silicone was measured with shear strength tester. Pretreatments improved the adhesion significantly.</p> <p>Environmental stress tests focused on humidity, temperature and the effect of corrosion gases. The samples were placed in elevated temperatures and under corrosion gases as well as in different temperature and humidity tests. The main cause of weakening of the adhesion was humidity. Water molecules can penetrate the interface and disrupt the hydrogen bonds existing over the interface. Elevated temperature improved the interface adhesion strength by dehydrating the interface and reconstructing the hydrogen bonds. Corrosion gases enhanced the crosslinking in the silicone, but for the weakening of the adhesion they had a limited role.</p>		
Keywords: adhesion, weakening, LCP, silicone, plasma treatment, environmental stress test		

Esipuhe

Haluan kiittää työni valvojaa professori Mervi Paulasto-Kröckeliä mahdollisuudesta työskennellä Elektroniikan laitoksella diplomityöni parissa. Tahdon kiittää häntä myös mielenkiintoisesta diplomityön aiheesta.

Työn aihetta ei olisi ilman VTI Technologies:n yhteistyötä. Tahdon kiittää Teppo Syrjästä, joka auttoi monissa materiaaleihin ja testaamiseen liittyvissä ongelmissa. Työni toteutus ei olisi onnistunut ilman Imbera Electronics:a, jolta saatiin käyttöön plasmakäsittelylaite.

Työni ohjaaajaa TkT Markus Turusta tahdon kiittää rennosta ohjauksesta ja hyvistä neuvoista sekä vinkeistä työhön liittyen. Kiitos myös mielenkiintoisista ja haastavista joogatunneista.

Elektroniikan laitoksen koko henkilökunta ansaitsee kiitokset. Kiitos mukavasta työympäristöstä ja lukemattomista hyvistä neuvoista. Etenkin tahdon kiittää Vesa Vuorista ja Tomi Laurilaa diplomityöhöni liittyvistä ohjeista ja neuvoista. Erityisesti tahdon kiittää teknistä henkilökuntaa, Pirjo Kontiota, Heikki Ruotoistenmäkeä ja Kimmo Rajalaa. Ilman teitä moni käytännön asia olisi ehkä jäänyt tekemättä.

Aalto-yliopiston teknillisten korkeakoulujen henkilökunta auttoi minua monissa pinta-analytiikan haasteissa. Tahdon kiittää Jani Sainiota XPS-mittauksista, Janne Halmetta ja Harri Hallilaa profilometrin käytön opetuksesta sekä Rita Hatakkaa, Eero Kontturia ja Risto Hakalaa IR-mittauksista.

Viimeiseksi tahdon kiittää perhettäni tuesta koko koulu-urani aikana. Kiitokset vielä ystäväilleni, joita ilman tämä tutkinto ja työ eivät ehkä koskaan olisi valmistuneet. Suurimmat kiitokset tahdon antaa Laurille avusta työni oikolukemisessa ja tuesta työn vaikeina hetkinä.

Otaniemi, 18.3.2011

Sini Niiranen

Sisältö

Tiivistelmä	ii
Tiivistelmä (englanniksi)	iii
Esipuhe	iv
Sisällysluettelo	v
Symbolit ja lyhenteet	vii
1 Johdanto	1
2 Adheesion edistäminen	3
2.1 Adheesion peruskäsitteet	3
2.2 Adheesio kahden polymeerin välillä	6
2.3 Esikäsittelyt	7
2.4 Silloittumismekanismit	8
3 Ympäristörasitukset	12
3.1 Lämpötila	12
3.2 Kosteus	14
3.3 Tärinä ja pudotukset	16
3.4 Kemialliset testit	19
3.5 Ultraviolettisäteily	20
3.6 Muut rasitustilat	21
4 Kiihdytettyjen testien käyttö	23
5 Adheesion heikkenemiseen johtavat mekanismit	25
5.1 Kosteuden aiheuttama delaminaatio	25
5.2 Lämmönvaihtelun aiheuttama delaminaatio	26
5.3 Korroosion aiheuttama delaminaatio	27
5.4 Hydrolyysi	28
5.5 Materiaalien vaikutus	28
6 Työn tarkoitus	29

7	Tutkimusmateriaalit	30
7.1	Nestekidepolymeeri	30
7.2	Silikoniliima	31
8	Tutkimusmenetelmät	32
8.1	Näytteiden esikäsittely ja valmistus	32
8.2	Leikkauslujuustesti	33
8.3	Kontaktikulmamittaus	34
8.4	Profilometri	34
8.5	Röntgenfotoelektronispektroskopia	35
8.6	Infrapunaspektroskopia	36
8.7	Rasitustestaus	37
9	Tulokset ja pohdinnat	41
9.1	Työntötesti	41
9.2	Nestekidepolymeerin pintaominaisuudet	43
9.3	85/85-testi	49
9.4	Autoklaavitesti	50
9.5	Keittotesti	50
9.6	Reflow-rasitus	52
9.7	Korroosiorasitus	54
10	Yhteenveto	56
	Viitteet	58

Symbolit ja lyhenteet

E_{kin}	liike-energia
E_s	elektronin sidosenergia
f	taajuus
γ	pinnan vapaaenergia
h	Planckin vakio $\approx 6,63 \times 10^{-34}$ Js
λ	pituusvakio
R_a	pinnan karheuden keskipoikkeama
τ	leikkausmurtolujuus
θ	kontaktikulma
T_g	lasiutumissiirtymälämpötila
Y	kimmokerroin
W_a	adheesiotyö
85/85	eräs lämpötila- ja kosteuspitokoe
AB	happo-emäs (engl. acid-base)
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	heikentyvä kokonaisheijastus (engl. attenuated total reflection)
BWE	kiehuvalla vedellä tapahtuva ekstraktio (engl. boiling water extraction)
BWT	keittotesti (engl. boiling water test)
CTE	lämpölaajenemiskerroin (engl. coefficient of thermal expansion)
DI	ionipoistettu (engl. deionized)
FTIR	Fourier-muunnokseen perustuva infrapunaspektroskopia (engl. Fourier transform infrared spectroscopy)
HAST	erittäin kiihdytetty lämpötila- ja kosteusrasitusko- (engl. highly accelerated temperature and humidity stress test)
HBA	hydrobentsoehappo (engl. hydrobenzoic acid)
HNA	hydroksinaftoehappo (engl. hydroxynaphthoic acid)
IPA	isopropyylialkoholi
IR	infrapuna (engl. infrared)
IRS	infrapunaspektroskopia (engl. infrared spectroscopy)
IEC	International Electrotechnical Commission
IPC	Association Connecting Electronics Industries
JEDEC	Joint Electron Device Engineering Council
LCP	nestekidepolymeeri (engl. liquid crystal polymer)
LW	Lifshitz-van der Waals
PCT	painekammiotesti (engl. pressure cooker test)
PDMS	polydimetyylisiloksaani
PE	polyeteeni
PP	polypropeeni
RTV	huoneenlämmössä tapahtuva vulkanointi (engl. room temperature vulcanization)
THB	esijännitetty lämpötila- ja kosteuspitokoe (engl. steady state temperature humidity bias life test)
UHA	erittäin kiihdytetty lämpötila- ja kosteusrasitusko- (engl. unbiased highly accelerated temperature and humidity stress test)
UV	ultravioletti
XPS	röntgenfotoelektronispektroskopia (engl. x-ray photoelectron spectroscopy)

1 Johdanto

Elektroniikka kohtaa elinkaarensa aikana vaihtelevia ja vaativia olosuhteita. Lämpönvaihtelut ovat merkittävin tekijä kun laitteita kytketään päälle ja pois niin sisäkuin ulkotiloissa. Matkapuhelimet putoilevat ja niihin kohdistuu suuria voimia iskujen takia. Autoissa elektroniikka altistuu värinälle ja erittäin suurille lämpötilavaihteluille. Ilmankosteus ja vaihtelevat lämpötilat voivat koitua useiden elektronisten laitteiden kohtaloksi.

Rasitusten aiheuttamat elektroniikan vauriot voivat johtua valmistusmateriaalien heikkoudesta tai niiden yhteensopimattomuudesta. Heikko materiaali vaurioituu tai heikko liitos murtuu. Elektroniikan valmistuksessa materiaaleina ovat yleistymässä polymeeripohjaiset liimat ja liitosaineet sekä polymeereistä valmistetut kotelot. Elektroniikkakomponentista löytyy useita polymeerien välisiä rajapintoja, joiden luotettavuutta tulee vielä tutkia laajemmin.

Polymeerien käyttöä kasvattaa niiden edullisuus ja monipuoliset ominaisuudet. Polymeerien fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet ovat usein muokattavissa ja niitä voidaan optimoida eri käyttötarkoituksia varten. Polymeerejä käytetään komponenttien kotelomateriaaleina ja täyteaineina suojaamassa piisiruja ja liitoksia kotelon sisällä.

Tässä työssä perehdytään kahteen kiihtyvyysanturien koteloinnissa käytettävään materiaaliin, joiden välisellä adheesiolla on suuri merkitys komponentin luotettavuuteen. Kiihtyvyysanturin komponenttikotelon pohjalle kiinnitetään piisiru silikoniliiman avulla. Tämän nestekidepolymeeristä (engl. liquid crystal polymer, LCP) valmistetun kotelon ja silikonin välisen adheesion ja adheesiomekanismien ymmärtäminen on oleellista, jos adheesiota halutaan parantaa ja löytää liitoksen heikentymiseen johtavat tekijät.

Tämän työn tarkoituksena on selvittää miten ympäristörasitukset vaikuttavat kahden polymeerin väliseen adheesioon ja millainen rasitus on liitokselle haitallisimmin. Adheesiota pyritään edistämään nestekidepolymeerin pintakäsittelyllä. Ensiksi työssä selvitetään millaisia muutoksia pintakäsittely nestekidepolymeeripinnalle tekee. Tämän jälkeen voidaan yrittää ymmärtää mihin adheesio LCP:n ja silikonin välillä perustuu. Seuraavaksi työssä on tarkoitus selvittää mitä kahden polymeerin väliselle adheesiolle tapahtuu ympäristörasituksissa. Ympäristörasitustesteillä pyritään luomaan mahdollisimman erilaisia olosuhteita, jossa tutkittavat materiaalit voivat olla käytössä. Tarkoitus on löytää adheesiolle haitallisimmat rasitukset, joille valmis elektroniikkakomponentti voi todennäköisesti altistua. Lopulta tässä työssä pyritään selvittämään mihin adheesion heikkeneminen ympäristörasitusten alla perustuu. Työssä tutkitaan kuitenkin vain yhtä rajapintaa, ei koko komponentin toimintaa tai luotettavuutta.

Työ jakautuu kahteen osaan eli kirjalliseen ja kokeelliseen. Kirjallisessa osassa perehdytään teoriaan adheesion takana sekä adheesiovoimakkuuden parantamismenettelmiin kahden polymeerin välillä. Kirjallisessa osassa esitellään myös erilaisia ympäristörasituksia ja niihin liittyviä testejä. Kokeellisessa osassa esitellään käsitellyn

pinnan analysointimenetelmiä tuloksineen sekä käytetyt ympäristörasitustestimenetelmät sekä niiden vaikutus adheesion voimakkuuteen. Työn kokeellisessa osassa keskitytään kuitenkin niihin rasituksiin, jotka vaurioittavat rajapinnan yli olevia kemiallisia sidoksia. Mekaanisia rasitustestejä, kuten pudotustestejä, ei siis tässä työssä käytetä.

2 Adheesion edistäminen

Adheesio eli kahden erilaisen pinnan välinen vetovoima voi perustua usealle samanaikaisesti vaikuttavalle mekanismille. Tarkemmin ja laajemmin erilaisia adheesiomekanismeja on kuvattu useissa teoksissa [1–3]. Tässä kappaleessa perehdytään adheesioon johtaviin mekanismeihin kahden polymeerin tapauksessa.

2.1 Adheesion peruskäsitteet

Adheesiossa kahden erilaisen pinnan välille syntyy vetovoima, jonka avulla pinnat pyrkivät läheiseen kontaktiin. Tarkemmin adheesio voidaan ajatella olevan kahden materiaalin joko atomien tai molekyylien valenssikuoren elektronien välistä vuorovaikutusta. Hyvä ja voimakas adheesio merkitsee suurta tartuntalujuutta materiaalien välillä ja näin usein kestäväää liitosta. Liitos voi hajota rajapinnasta adheesiomurtumana tai materiaalin sisäisenä koheesiomurtumana, kun materiaalit altistetaan rasitukselle. Kun adheesion voimakkuus on suurempi kuin materiaalien sisäiset koheesiovoimat, murtuma etenee heikomman materiaalin sisällä. [1] Sekundäärisiin eli fysikaalisiin vuorovaikutuksiin perustuvaa adheesiota ja sen voimakkuutta voidaan ymmärtää materiaalin pinnan vapaan energian avulla.

Termodynaamisesti tartuntalujuutta voidaan käsitellä adheesiotyön kautta. Adheesiotyö on reversiibeli työ, joka tarvitaan irrottamaan toisistaan kaksi pintaa ja se voidaan ilmaista seuraavasti.

$$W_a = \gamma_S^m + \gamma_L^m - \gamma_{SL}(-\pi_c), \quad (1)$$

missä W_a on adheesiotyö, γ_S on kiinteän pinnan vapaaenergia, γ_L on nesteen ja kaasun välinen vapaaenergia ja γ_{SL} on kiinteän, nesteen välisen rajapinnan vapaaenergia ja π_c on leviämispaine. Leviämispaine on otettava huomioon pinnoilla, joilla on korkea pintaenergia. Polymeereillä on yleensä matala pintaenergia, jolloin termi voidaan jättää huomioimatta. [1]

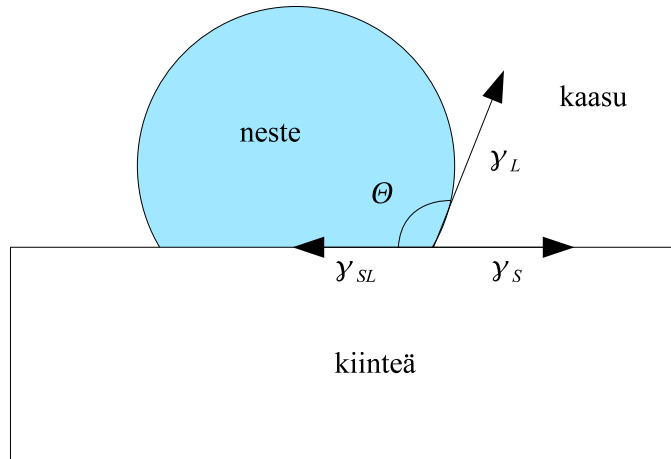
Adheesiotyö muodostuu siis kiinteän pinnan ja nesteen vapaaenergioiden summasta, josta vähennetään nesteen ja kiinteän rajapinnan vapaaenergia. Kiinteän pinnan pintaenergiaa voidaan arvioida kontaktikulmamittausten avulla. Kontaktikulma määritetään kuvan 1 mukaisesti. Hyvän adheesion saavuttamiseksi pinnan kostuvuuden tulee olla hyvä. Tällöin kontaktikulma on pieni eli alle 30° . [1]

Kiinteän pinnan pintaenergian arvioimiseen käytetään Youngin yhtälöä

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta, \quad (2)$$

missä γ_{GS} on kiinteän pinnan ja kaasun välinen vapaaenergia, γ_{LS} on kiinteän ja nesteen välinen vapaaenergia, γ_{GL} on nesteen ja kaasun välinen vapaaenergia ja θ on kontaktikulma.

Youngin yhtälön haasteena on kiinteän pinnan sekä kiinteän ja kaasun välisen pinnan



Kuva 1: Kiinteän pinnan ja nestetipan välinen kontaktikulma, θ . γ_{GS} on kiinteän pinnan ja kaasun välinen vapaaenergia, γ_{LS} on kiinteän ja nesteen välinen vapaaenergia ja γ_{GL} on nesteen ja kaasun välinen vapaaenergia.

pintaenergioiden määrittäminen. Ne eivät ole helposti mitattavissa olevia suureita. Näiden parametrien määrittäminen vaatii erilaisten mallien käyttämistä ja tulokset riippuvat käytetystä mallista. Yhdistämällä kaavat 1 ja 2 saadaan Young-Duprén yhtälö, jonka parametrit eli nesteen vapaaenergia ja kontaktikulma ovat helposti mitattavissa

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos \theta), \quad (3)$$

missä γ_L on nesteen vapaaenergia ja θ on kontaktikulma.

Luotettavin arvo adheesiotyölle ja kiinteän pinnan vapaaenergialle saadaan kun kontaktikulmamittaus suoritetaan samalle pinnalle kolmella eri nesteellä, joiden pintajännitys tunnetaan. Yleensä käytettävistä nesteistä yksi on apolaarinen ja kaksi polaarista. [4]

Adheesiomekanismit perustuvat diffuusioon, kontaktiadheesioon ja mekaaniseen sekä sähköstaattiseen adheesioon. Lopullinen tartunta muodostuu usein monen eri adheesiomekanismin summana. [1]

Diffuusiolla tapahtuvassa adheesiossa yhteen liitettyjen materiaalien atomit tai polymeerien tapauksessa molekyyliketjut diffundoituvat toiseen materiaaliin. Atomien diffuusio rajapinnassa saa usein aikaa erillisen diffuusion rajapintafaasin, jonka kemiallinen koostumus eroaa merkittävästi molemmista bulkkimateriaaleista. Diffuusion rajapintafaasi koostuu molemmista liitettyistä materiaaleista. Diffuusion tärkein parametri on faasien termodynaaminen yhteensopivuus eli materiaalien tulee olla toisiinsa liukenevia. Keskinäistä liukoisuutta kuvaavia liukoisuusparametreja on määritetty kokeellisesti [5]. Polymeerien diffuusio toiseen polymeeriin tapahtuu polymeerimolekyylien ja polymeeriketjujen diffuusiona. Diffuusio vaatii polymeerimolekyyleiltä liikkuvuutta, joten polymeeriketjut eivät saa olla tiheästi ristosilloittuneita tai kiteisiä rakenteita. Keskinäinen liukoisuus, liikkuvat polymeeriketjut ja riittävä

kontaktiaika mahdollistavat polymeerien diffuusion toisiinsa. [1] Käytännössä suuret polymeerimolekyylit kykenevät diffundoitumaan rajoitetusti muihin polymeerimateriaaleihin ja lähinnä vain sula- tai liuosmuotoisiin polymeereihin. Metallit voivat diffundoitua polymeereihin, mutta suuret polymeerimolekyylit eivät diffundoidu metalleihin tai keraameihin.

Kontaktiadhесio perustuu pinnalla olevien molekyylien vuorovaikutukseen. Molekyylien vuorovaikutus on hyvin lyhytkantoista, joten kiinteän pinnan uloimmat molekyylit reagoivat pinnalle ensimmäisenä osuvien nesteen molekyylien kanssa. Neste adsorboituu kiinteään aineen pinnalle ja aineet järjestäytyvät pinnalle pyrkien minimoimaan pintojen vapaan energian määrän. Adsorptio voi olla fysikaalista tai kemiallista. Kemiallisessa adsorptiossa muodostuu kovalenttisia sidoksia rajapinnan yli. Fysikaalisia voimia edustavat Lifshitz-van der Waals (LW) -vuorovaikutukset eli dispersiovoimat (London), polaariset voimat (Keesom) ja indusoidut polaariset voimat (Debye). Näistä voimista merkittävimpiä adheesion voimakkuuden kannalta ovat London-voimat. LW-voimien lisäksi rajapinnassa voi olla happo-emäs (engl. acid-base, AB) -vuorovaikutuksia. AB-vuorovaikutuksissa materiaalien molekyyleissä varauksen luovuttaja eli Lewis-emäs jakaa elektroniparin varauksen vastaanottajan eli Lewis-hapon kanssa. Vetysidokset ovat yksi esimerkki AB-vuorovaikutuksista. Fysikaaliset LW- ja AB-vuorovaikutukset ovat sidosenergioiltaan heikompia kuin kemialliset kovalenttiset sidokset. Oikeissa olosuhteissa LW-voimat voivat kuitenkin luoda erittäin voimakkaan adheesion. [1]

Polymeerien silloittamisen aikana kontaktiadhесiossa syntyy usein kontaktirajapintafaasi silloitettavaan materiaaliin. Tämä rajapintafaasi voi muodostua polymeerin kiteytyessä rajapinnan lähellä eri tavoin kuin bulkkimateriaalissa tai polymeerin ristisilloituksen tiheys voi olla erilainen rajapinnalla. Diffuusiorajapintafaasista eroten kontaktirajapintafaasi muodostuu ainoastaan silloitettavasta liimamateriaalista. Kontaktiadhесion voimakkuuteen vaikuttavat liiman ja liimattavan kappaleen välisen kontaktin läheisyys sekä rajapinnan yli vaikuttavien molekyylien välisten vuorovaikutusten voimakkuus. [1]

Mekaaninen adheesio tarkoittaa usein materiaalien mekaanista lukittautumista toisiinsa. Pintojen karhennus edistää mekaanista lukittautumista, mutta aiheuttaa tiettyissä tilanteissa ongelmia. Siinä missä matalaviskoosinen nestemäinen liima kulkeutuu nopeasti karheen pinnan koloihin ja kovettuessaan lukitsee itsensä kiinni karheaan pintaan, ei erittäin viskoosi neste ehdi prosessoinnin aikana kulkeutua karheen pinnan koloihin ja rajapintaan saattaa jäädä ilmakuplia. Pinnan hyvin kostuttava liima voi kulkeutua karheen ja etenkin huokoisen pinnan koloihin kapillaarivoimien ansiosta. Tällaisen rajapinnan murtaminen vaatii enemmän energiaa kuin sileiden pintojen ollessa kyseessä. Toisaalta, jos liima ei kostuta pintaa hyvin, laskee karhentaminen rajapinnan murtumiseen tarvittavan voiman määrää, kun rajapinnalle jää ilmakuplia ja aukkoja.

Karhennus kasvattaa rajapinnan pinta-alaa ja mahdollistaa näin kontaktiadhесiossa rajapinnan välisten vuorovaikutuksien määrän lisääntymisen. Mekaanisen rasituksen alla pienikin karhennus häiritsee rajapintamurtuman energian etenemistä

tangentiaalisesti rajapintaa pitkin. Karhea pinta pakottaa energian pois rajapinnasta. Energia siirtyy liitosmateriaaleihin ja joustavissa materiaaleissa energia absorboituu materiaaliin ja murtuman eteneminen pysähtyy. Adheesiovoimakkuuteen rajapinnassa mekaaninen kiinnittyminen vaikuttaa vain vähäisesti, vaikka liitoksen murtamiseen tarvitaan tyypillisesti enemmän energiaa. [1]

Sähköstaattinen adheesio perustuu nimensä mukaisesti rajapinnassa muodostuvaan sähköstaattiseen vuorovaikutukseen. Kahden materiaalin välille muodostuu sähköinen kaksoiskerros, jossa elektronit liikkuvat enemmän elektronegatiiviselta pinnalta vähemmän elektronegatiiviselle pinnalle. Sähköinen purkaus havaitaan kun pinnat irrotetaan toisistaan. Sähköstaattinen adheesio ei kuitenkaan ole merkittävä tekijä adheesiovoimakkuuden kannalta. [1]

Adheesiotyön suuruutta pystytään arvioimaan mittaus- ja laskentatuloksista, mutta tarkkaa ja todellista arvoa on vaikea määrittää. Adheesiovoimakkuutta voidaan mitata erilaisin kokeellisin menetelmin esimerkiksi veto- tai leikkausjännityskokeilla. Adheesiovoimakkuutta kuvaava arvo voidaan näistä kokeista saada esimerkiksi murtumaan tarvittavana voimana tai venymänä. Cox sekä Andrews ja Kinloch [1] ovat esittäneet omat riippuvuutensa mitatun adheesiotyön ja todellisen adheesioenergian välille. Cox ehdotti lineaarisesta riippuvuudesta adheesiotyön ja rajapinnan leikkausmurtolujuuden välille. Komposiittimateriaalille suunnitellussa kaavassa 4 leikkausmurtolujuus on adheesiotyö kerrottuna vakiolla, joka riippuu komposiittimateriaalien kimmokertoimista.

$$\tau = kW_a = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{Y_m}{Y_f}} W_a, \quad (4)$$

missä τ on leikkausmurtolujuus, λ on pituusvakio eli tässä 0,5 nm ja Y_m sekä Y_f ovat komposiittimateriaalin kimmokertoimet.

Andrews ja Kinloch ovat esittäneen lineaarisen suhteen erotukseen vaadittavan mekaanisen työn ja adheesiotyön välillä. Tässä mallissa töiden välinen kerroin on mekaaninen häviökerroin, joka riippuu murtuman etenemisnopeudesta, lämpötilasta sekä rasituksen aikaisesta suurimmasta jännityksestä. Tämä suhde on kehitetty elastisille liimoille, joilla on liimattu kovia ja hauraita kappaleita.

Riippuvuuksista voi päätellä, että käytännössä havaittua adheesiovoimakkuutta voitaisiin parantaa kasvattamalla termodynaamisen adheesiotyön määrää. Tällainen ajattelu yksinkertaistaa tuloksia liikaa eikä suoraa yhteyttä käytännön ja termodynaamisen adheesiovoimakkuuden välillä voida osoittaa aukottomasti. Eri tutkimuksissa on havaittu käytännön adheesiovoimakkuuden ja adheesiotyön välillä suora yhteys, käänteinen yhteys tai ei yhteyttä ollenkaan. [1]

2.2 Adheesio kahden polymeerin välillä

Kahden polymeerimateriaalin välille voi muodostua kovalenttisia sidoksia sekä heikkoja vuorovaikutuksia, kuten AB- sekä LW-voimia. Kahden ideaalisesti sileän poly-

meerin tai erittäin viskoosin nesteen ja kiinteän polymeerin välille ei synny mekaanista liitosta. Polymeerien diffuusio ei ole merkittävää teknillisillä polymeereillä ilman korotettua lämpötilaa. Keskinäiseen liukoisuuteen perustuva diffuusio on yleistä esimerkiksi kahden elastomeerin ja amorfisten muovien yhteydessä. Polymeerien välinen diffuusio on erittäin vähäistä, kun polymeerit ovat liukoisuudeltaan hyvin erilaiset tai toinen polymeereistä on tiheästi silloittunut, kiteinen tai lasiutumissiirtymälämpötilansa, T_g , alapuolella. [2]

Polymeeriliimat tarvitsevat liimattavalle pinnalle polaarisia ryhmiä, joiden kanssa liiman tyypillisesti polaariset funktionaaliset ryhmät voivat reagoida. Annosteltaessa liiman polaariset ryhmät hakeutuvat pinnalla oksidi- ja hydroksidiryhmiä sisältäviin kohtiin, jolloin adsorptio on energoetisestisesti edullista. Liimassa ei näin tarvitse olla suuria määriä polaarisia funktionaalisia ryhmiä. Ylimääräiset ryhmät lisäävät veden absorboitumista polymeeriin, mikä aiheuttaa polymeerin turpoamista. [6]

Nestekidepolymeeri ja silikonit ovat mekaanisilta ja kemiallisilta ominaisuuksiltaan hyviä materiaaleja elektroniikan valmistuksessa. Passiivisina polymeereinä ne kestävät useita ympäristön tuomia rasituksia hyvin. Passiivisuus ei ole adheesion kannalta kuitenkaan toivottu ominaisuus. [7, 8] LCP:n ja silikonin pinnalla on rajallinen määrä funktionaalisia ryhmiä, jotka edesauttavat adheesiota toisen polymeerin kanssa. LCP:n pinnan karboksyyli- sekä esteriryhmät ovat polaarisia yhdisteitä, joiden kanssa silikonin polaariset sivuryhmät voivat päästä vuorovaikutukseen. [9] LCP:n pintaenergian kasvattaminen on erittäin tärkeää. Korkea pintaenergia edistää pinnan kostuttamista ja täten silikonin parempaa adheesiota. Silikonien ristosilloittuminen on adheesion kannalta merkittävää. Silloittumismekanismi vaikuttaa pinnan ominaisuuksiin ja tarvittaviin esikäsitteilyihin. [2]

LCP-materiaaleilla on muovien ja kumien tapaan matala pintaenergia, joka vähentää aineiden adsorption määrää. Matalaenergisillä pinnoilla adheesio on usein heikompi kuin korkean pintaenergian materiaaleilla. [2] Jotta saavutettaisiin vahva adheesio, tulisi liimalla olla pienempi pintajännitys kuin liimattavan kiinteän aineen pinnan vapaaenergia. Kun liiman pintajännitys on pieni, se pystyy kostuttamaan pinnan paremmin. [10]

Kun kostutus on hyvä ja adheesio luja, murtumat ovat usein heikomman materiaalin koheesiomurtumia. Heikon adheesion kohdalla murtuma etenee usein rajapintaa pitkin. [10] LCP on pinnaltaan hydrofobinen ja silloittamaton silikonit on taas hydrofiilinen, mikä tekee hyvän kostutuksen saavuttamisesta ilman esikäsitteilyä vaikeaa. LCP:n pintaa tulee muokata esikäsitteilyillä hydrofiiliseksi kostutuksen parantamiseksi.

2.3 Esikäsitteilyt

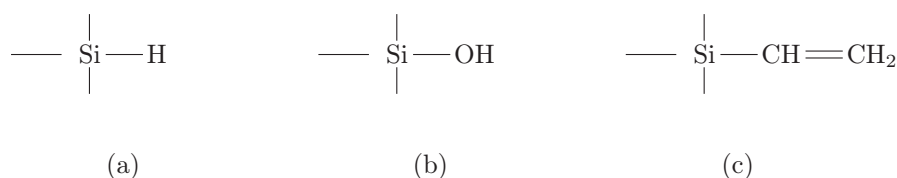
Polymeerien matalaa pintaenergiaa voidaan nostaa ja adheesiota parantaa erilaisilla esikäsitteilyillä. Pinnan esikäsitteilyt parantavat adheesiota lisäämällä pinnan karheutta tai nostamalla pinnan aktiivisuustasoa. Passiivisille polymeereille, eli polymeereille, joiden pinnalla ei ole reagoivia funktionaalisia ryhmiä, adheesioon tar-

vittavat reaktiot eivät ole energisesti suotuisia eli ne eivät tapahdu itsestään. [11] Kiinteän polymeerin pintaa voidaan karhentaa mekaanisesti tai kemiallisesti. Karhennus hiomalla, etsaamalla tai plasmakäsittelyllä lisää pinnan pinta-alaa ja mahdollistaa liiman mekaanisen lukittautumisen. Pinta-alan kasvu lisää myös reaktiopinta-alaa ja lisää näin pinnalla reagoivien ryhmien määrää. Plasmakäsittelyllä voidaan myös nostaa pinnan energiatasoa. [7, 12] Myös erilaiset tartunta-aineet (engl. primer) edesauttavat ja parantavat adheesiota [11].

Eräs pinnan aktiivisuustasoa nostavista menetelmistä on pinnan käsittely happiplasmalla. Happiplasmakäsittely lisää pinnalla polaaraisia funktionaalisia ryhmiä, kuten hydroksi- ja karboksyyli-ryhmiä. Polaaristen ryhmien lisääminen pinnalla edistää adheesiota lisäämällä reaktiomahdollisuuksia. [13] Suorittamalla plasma-käsittely eri kaasuilla voidaan pintaa muokata erilaisin tavoin. Happiplasma lisää pinnan aktiivisuutta muokkaamalla pintaa kemiallisesti, kun taas esimerkiksi argonplasmalla voidaan pintaa karhentaa fyysisesti enemmän kuin happikäsittelyllä. Käsittelyn tehokkuus riippuu prosessikaasuista eli plasmassa olevien ionien energiasta ja reaktiivisuudesta. [12, 14]

Argonplasmaa voidaan käyttää myös metallipinnan oksidikerroksen poistamiseen. Pinnan aktiivisuustaso nousee kun oksidoitunut ja epäpuhtauksia sisältävä kerros poistetaan [15]. Epästabiilin oksidi- tai epäpuhtauskerroksen poistaminen ennen liimausta vähentää heikon kerroksen (engl. weak boundary layer) syntymistä. Heikko kerros heikentää adheesion kestoa etenkin mekaanisessa rasituksessa. [2]

Tartuntaa edistävät aineet voidaan levittää kahden polymeerin väliin tai aine voidaan sekoittaa toisen, usein elastomeeripolymeerin, sekaan ennen silloittamista. Elastisen siloksaanin ja jäykän polymeerin välistä adheesiota voidaan parantaa silaani- ja vinyylipohjaisilla tartunta-aineilla. Silaanien metoksyyliryhmät järjestäytyivät rajapinnassa ja vinyyliryhmät osallistuivat siloksaanin silloittumiseen. [11] Silikoneissa esiintyvien funktionaalisten ryhmien rakennekaavoja on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2: Rakennekaavoja silikonien funktionaalisista ryhmistä. (a) Silaaniryhmän rakennekaava, (b) silanoliryhmän rakennekaava ja (c) vinyyliryhmän rakennekaava.

2.4 Silloittumismekanismit

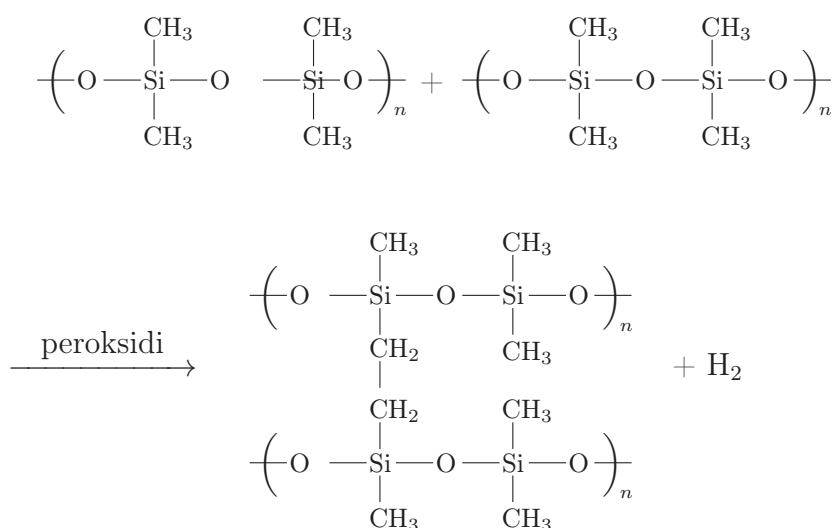
Polysiloksaanit eli silikonit koostuvat epäorgaanisesta siloksaanitukirangasta sekä orgaanisista piihin liittyneistä metyyli-ryhmistä. Osa metyyli-ryhmistä voidaan korvata muilla alkyyli-ryhmillä tai hydroksyyli-ryhmillä sekä esimerkiksi kloorin tai fluorin vety-yhdisteillä. Silikoniesipolymeereillä on yleisesti hyvin matala lasiutumislämpötila, joten ne ovat nesteinä hyvin laajalla lämpötila-alueella. Ne ovat myös termisesti

ja kemiallisesti stabiileja sekä vastustavat hyvin hapettumista. Silikoni täytyy silloittaa ennen kuin se saavuttaa teknisessä käytössä vaaditut ominaisuudet. Silikoneista saadaan esimerkiksi kumeja tai päällysteitä riippuen erilaisista sivuryhmistä ja täyteaineista. Yleisimmät silikonikumit koostuvat pääosin polydimetyylisiloksaanista (PDMS). [8]

Polymeerit rakentuvat usein hiili–hiili (C–C) -tukirangan ympärille. Silikonien siloksaani (Si–O–Si) -tukiranka on joustavampi ja mahdollistaa sivuryhmien vapaan liikkumisen rangan ympäri paremmin kuin C–C-sidokset. Piin ja hapen muodostama siloksaanitukiranka on erittäin stabiili, koska elektropositiivinen pii ja elektronegatiivinen happi muodostavat keskenään stabiileja yksinkertaisia sidoksia. Esimerkiksi piitä elektronegatiivisempi hiili muodostaa hapen kanssa mieluummin kaksoissidoksia. [16]

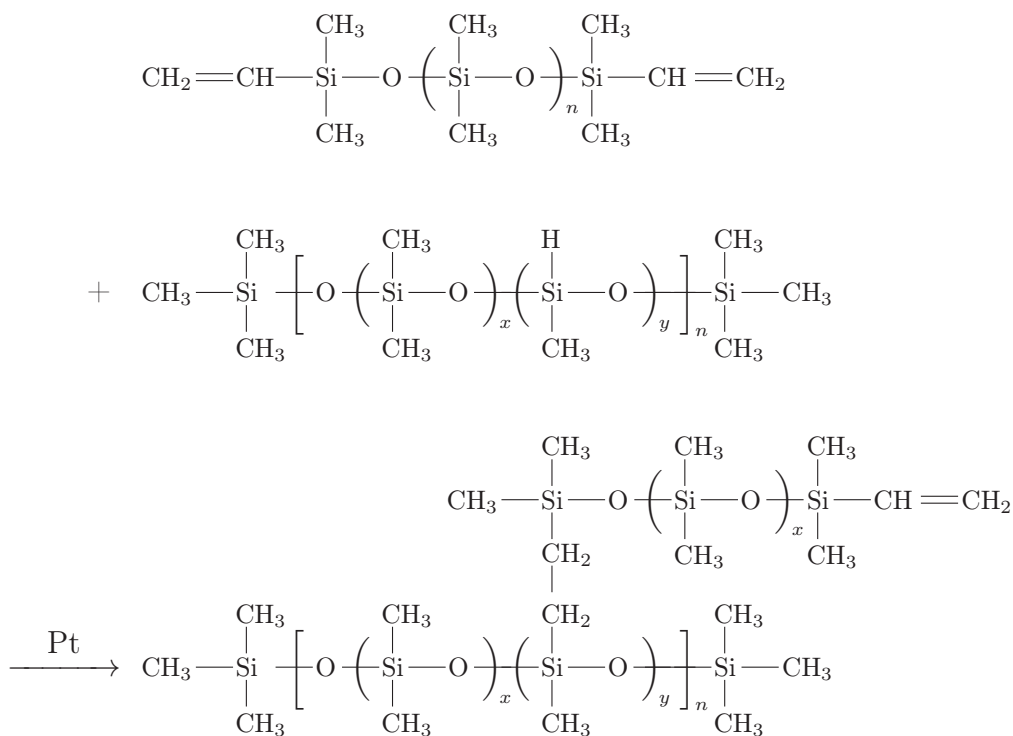
Silikonien ristosilloittuminen tapahtuu yleisesti additio- tai kondensaatiomenetelmillä. Additiomekanismeja on useita erilaisia, joiden pääpiirteitä esitellään seuraavaksi.

Peroksidit ovat termisesti epästabiileja happi–happi-sidoksia, joita käytetään initiaattorina additiosilloitusmenetelmässä. Lämmön avulla saadaan vapaita happiradikaaleja, jotka vievät vetyatomien hiilivedyltä. Vapaiden radikaalien avulla tapahtuva silloittuminen on additioreaktio, joka voidaan jakaa kahteen osaan, vinyyliryhmiin ja muihin ryhmiin reagoivien katalyyttien mukaan. Osa PDMS:n metyyliiryhmistä voidaan korvata vinyyliryhmillä ja tällöin voidaan käyttää vinyyliryhmiin reagoivia initiaattoreita, kuten vetyperoksidea. Peroksidiradikaali irrottaa polymeerin hiilivedyistä vetyatomien ja jäljelle jäänyt pii–hiilivety-radikaali yhdistyy toisen samanlaisen kanssa muodostaen polymeerin silloituksen. [8] Rakennekaava vapaiden radikaalien avulla tapahtuvasta silloittumisreaktiosta on esitetty kuvassa 3. Additiopolymeroinnissa on mahdollista, että pinnalle jää vain vähän toiminnallisia ryhmiä [11].



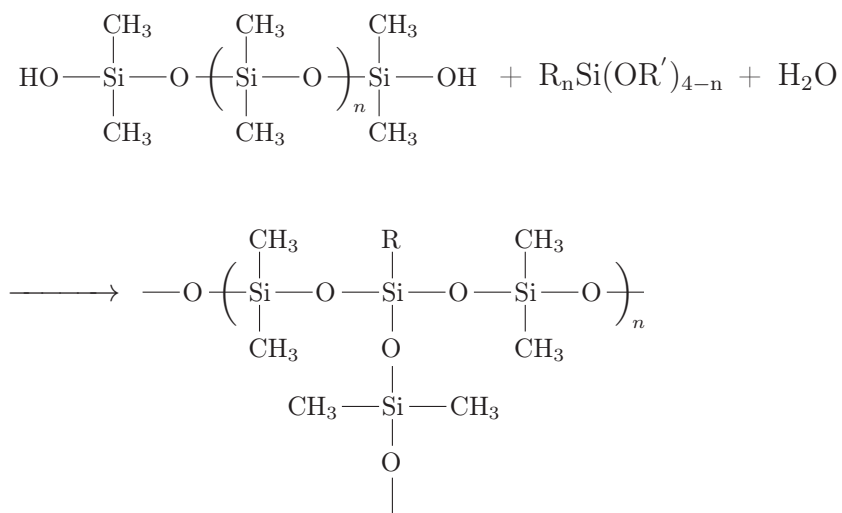
Kuva 3: Peroksidiadditiomenetelmässä peroksidiradikaalit irrottavat hiilivedyltä vetyatomien ja hiilivetyradikaali liittyy toisen hiilivetyradikaalin kanssa muodostaen verkkomaisen rakenteen. [17]

Hydrosilylointi on additiomenetelmä, joka perustuu silaaniryhmän kykyyn tarttua hiili–hiili-kaksoissidokseen katalyytin läsnäollessa. Vinyyliryhmät ovat hydrosilyloinnissa olennaisia ryhmiä. Silloittuminen vinyyliryhmien kaksoissidoksien avulla. Hydrosilyloinnissa silloittuvat materiaalit ovat usein vinyyliryhmiä sisältävää PDMS:a ja silloittumisaineena käytetään metyylihydrosiloksaania tai dimetyylihydrosiloksaania. Reaktio tarvitsee katalyytin, jona yleensä käytetään platinaa tai muita jalometalleja. [8, 18] Reaktio on kuvattu rakennekaavana kuvassa 4.



Kuva 4: Hydrosilylointisilloittumisessa vinyylipäätteisen polymeerin kaksoissidos aukeaa ja tarttuu toisen polymeerin Si–H-sivuketjuun platinakatalyytin avustamana. Additioreaktion tuloksena ristosilloittunut polymeeriverkko. [19]

Kondensaatiomenetelmässä monomeerit silloittuvat ja saadaan polymeeriä sekä sivutuotteena usein pieniä molekyyli ryhmiä, kuten vettä. Kondensaatiomenetelmä perustuu pihin liittyneiden orgaanisten ryhmien reaktioon veden kanssa tuottaen silanoliryhmiä. Silanoliryhmät voivat reagoida edelleen lähtömateriaalin tai toisen silanoliryhmän kanssa muodostaen ristosilloittuneen siloksaanin. [8] Kondensaatiomenetelmällä tapahtuva silloittumisreaktio on esitetty rakennekaavana kuvassa 5. Hydrosilyloinnissa yksi Si–H-ryhmä reagoi yhden kaksoissidoksen kanssa. Kondensaatiomenetelmässä reaktiot eivät ole niin ennalta määrättyjä kuin hydrosilyloinnissa. Kondensaatiomenetelmän reaktiotuote riippuu toisen lähtöaineen suhteesta toisen lähtöaineen silanoliryhmien määrään. [19]



Kuva 5: Kondensaatioreaktiossa lineaarisen polymeeriketjun reaktiiviset pääteryhmät eli silanoliryhmät reagoivat ja muodostuu polymeeriverkkoja. Polymeeriverkon selkärangana toimivat Si–O–Si-sidokset. RTV-liimojen kondensaatioreaktio tarvitsee vettä lähtötuotteekseen. [17]

Huoneenlämmössä kovettuvat (engl. room temperature vulcanization, RTV) liimat voivat olla yksi- tai kaksikomponenttiliimoja. Kaksikomponenttiliimat koostuvat silanolipäätteisestä polymeeristä ja silloittavasta yhdisteestä. Silloittuminen tapahtuu sekoittamalla kaksi komponenttia ja sitä voidaan nopeuttaa nostamalla lämpötilaa. Silloittuminen vaatii katalyytiksi esimerkiksi tinayhdisteitä. Yksikomponenttiliima kovettuu huoneenlämmössä kondensaatiomenetelmällä ilmankosteuden avulla. Silloittava yhdiste yksikomponenttiliimoissa on hydrolysoituva silaani tai siloksaa-ni. [17] RTV-silikonikumit silloittuvat usein kondensaatiomenetelmän avulla, mutta eivät tuota reaktiotuotteina vettä tai muita haihtuvia aineita [2].

Vinyyliryhmiä sisältävät silikonikumit eivät kutistu ristisilloituksen aikana ja saavuttavat usein tiheämmän silloituksen kuin muut silikonikumit. Vinyyliryhmät ristisilloituksessa parantavat aineen lämmönkestoa. [16]

3 Ympäristörasitukset

Elektroniikan komponentit joutuvat mekaaniselle ja kemialliselle koetukselle käyttökohteissaan. Autoissa ja kannettavassa elektroniikassa komponentit altistuvat esimerkiksi värähtelylle, lämpötilan vaihteluille, kosteudelle, säteilylle ja useille kemiallisille rasituksille. Komponenttien materiaalit ovat valittu käyttökohteiden mukaan ja ovat usein mekaanisesti kestäviä. Kahden polymeerin välinen rajapinta toisaalta voi olla hyvinkin altis rasituksille ja adheesio heiketä ajan myötä. Seuraavaksi perehdytään erilaisiin tuotteen käyttöympäristössä havaittaviin rasitustiloihin ja niitä mallintaviin testausmenetelmiin. Lisäksi pohditaan polymeerimateriaalien kestävyyttä testausolosuhteissa.

3.1 Lämpötila

Lämpötilan muutokset ovat huomattava rasitustekijä ulkotiloissa toimivalle laitteelle. Lämpötilan muutosten aiheuttama rasitus kohdistuu usein rajapintaan, jos liitetyillä materiaaleilla on toisistaan poikkeavat lämpölaajenemiskertoimet (engl. coefficient of thermal expansion, CTE). Useat standardoidut testausmenetelmät ovat suunniteltu elektroniikkakomponenttien juoteliitosten tutkimiseen. Vaurio todetaan usein sähköisten kytkentöjen kautta laitteen toiminnan muuttumisena. Eristemateriaalien kohdalla vaurio tai adheesio heikentyminen tulee todeta lisätutkimuksilla ja -testauksella.

Lämpötilan avulla liitosta voidaan rasittaa ja hajoamismekanismeja nopeuttaa. Rasitustestaukset voivat olla pito-, syklaus- tai sokkitestausmenetelmiä. Pitotestauksessa eli hehkutuksessa lämpötila pidetään vakiona ja korkeampana kuin komponenttien normaali käyttölämpötila. Lämpötilat vaihtelevat $85 - 300\text{ °C}$ asteen välillä. Testausajat ovat pitotestauksessa pitkiä, jopa tuhansia tunteja, koska vakiolämpötila ei mekaanisesti rasita liitosta, vaan heikentää materiaaleja ajan kuluessa. [20]

Lämpötilan muutosten vaikutusta tutkitaan erilaisilla lämpösyklauksilla tai lämpösokkitestauksella ja näiden yhdistelmillä. Lämpösyklauksessa testattavat tuotteet ovat yhdessä kammiassa, jonka lämpötilaa muutellaan. Lämpötilarajat valitaan testattavien materiaalien mukaan. Elektroniikan rasitustesteissä ne ovat usein $-55 - +150\text{ °C}$ väliltä. Lämpötila-alueet ovat esitetty tarkemmin taulukossa 1. Kun äärilämpötila on saavutettu, lämpötila pidetään vakiona ennalta määritellyn ajan. Pitoajat ovat usein 1, 5, 10 ja 15 minuuttia, mutta ne voidaan valita testattavien materiaalien perusteella pidemmiksi. Lämpösokkitestauksessa lämpötilarajat ja pitoajat ovat samanlaiset kuin lämpösyklauksessa, mutta muutosnopeus on erilainen. Syklauksessa muutosnopeus on hidas eli yleensä muutamia asteita minuutissa, kun taas sokkitestauksessa pyritään kymmenien asteiden muutokseen minuutissa. Lämpösokkitestauksessa nopea muutosnopeus voidaan myös toteuttaa kahdella äärilämpötiloihin asetetulla kammiolla, joiden välillä tutkittavia näytteitä siirrellään kelkan avulla. Nopeampi muutosnopeus tekee rasituksesta huomattavasti rankemman. Syklauksesta ajetaan usein 1000 syklin tai 1000 tunnin jaksoissa, joiden

välillä testauksesta poistetaan komponentteja vaurioanalyysia varten. Testauksen kokonaispituus riippuu tutkittavasta kohteesta ja sen kestävyyydestä. Usein testausta jatketaan selkeään hajoamiseen asti. [21, 22]

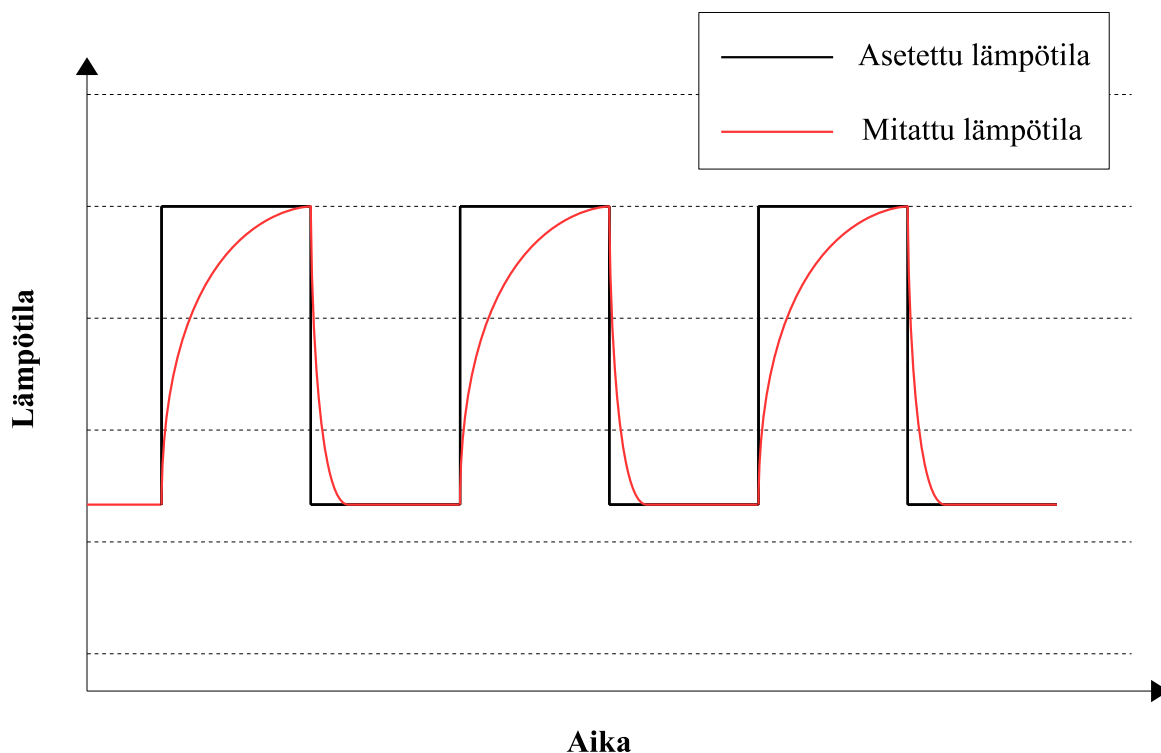
Taulukko 1: Joint Electron Device Engineering Council (JEDEC) -standardin JESD22-A104D mukaiset lämpösyklaustestauksen lämpötilarajojen luokitukset. [21]

Testiluokitus	Nimellinen T_{min} (°C)	Nimellinen T_{max} (°C)	Syklien määrä/h
A	-55	+85	2–3
B	-55	+125	2–3
C	-65	+150	2
G	-40	+125	<1–2
H	-55	+150	2
I	-40	+115	1–2
J	-0	+100	1–3
K	-0	+125	1–3
L	-55	+110	1–3
M	-40	+150	1–3
N	-40	+85	1–3

Lämpösyklus- ja lämpöshokkitesteissä testauskammiolle asetetaan lämpötilaprofiili, jota seurataan lämmittämällä ja viilentämällä kammiota. Kammion sisällä olevaa ilmaa lämmitetään tai viilennetään puhaltimien avulla. Lämpötilan muutokset siirtyvät kammiossa oleviin näytteisiin pienellä viiveellä, joka johtuu kiinteiden aineiden suuremmasta lämpökapasitanssista. Kiinteiden aineiden lämpeneminen kestää pidempään samoin kuin viilentäminen on hitaampaa, kun materiaali on varannut lämpöä itseensä. Metalleilla lämpökapasitanssi, joka riippuu aineen tiheydestä ja ominaislämpökapasiteetista, on suurin ja yleisesti polymeereillä arvo on hieman metalleja pienempi, mutta kuitenkin kaasuja suurempi. Lämpöshokkitestissä kammiolle asetettu lämpötilaprofiili on usein lähellä kanttiaaltoja, mutta näytteen lämpötilaprofiili muistuttaa enemmän aallonharjaa. Esimerkki lämpötilaprofiilien eroista kammion ja näytteen lämpötilan välillä on esitetty kuvassa 6. Näytteen lämpenemisen viive tulee ottaa huomioon pitoaikoja suunnitellessa. Näyte lämpenee hitaasti, jolloin todellinen pitoaika voi jäädä hyvinkin lyhyeksi ja koe ei vastaa suunnitelmaa.

Lämpösyklaukseen voidaan liittää vielä tehon ajaminen komponenttien läpi testauksen aikana. Tätä testausmenetelmää kutsutaan tehosiylaukseksi. Tehosiylauksen aikana komponentin läpi ajetaan jaksoittain virtaa tai laite kytketään päälle ja pois. Tehosiyläys lisää lämpötilarastitusta, mutta on mahdollinen suorittaa vain sähköisen kontaktin omaavilla komponenteilla. Pelkän eristemateriaalin tutkimiseen tehosiyläys ei sovellu. [23]

Silikonikumit säilyttävät ominaisuutensa laajalla lämpötila-alueella. Yli 200 °C lämpötiloissa elastiset ominaisuudet, kuten repimislujuus, saattavat heiketä hetkellisesti.



Kuva 6: Testattava näyte seuraa testauskaappiin asetettua lämpötilaprofilia pienellä viiveellä. Tästä johtuu näytteeseen kohdistuvan lämpötilaprofilin aaltomainen muoto.

Jos materiaali ei ole altistunut lämpöhajoamiselle, ominaisuudet palaavat alkupe-
räisiksi kun lämpötilaa lasketaan. Elastisuus säilyy jopa $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$:en asti. [16] Lämpö-
tilan nostaminen voi lisätä silikonin ristosilloittumisastetta ja näin muuttaa siliko-
nin ominaisuuksia. Korkea ristosilloittumisaste tekee silikonista usein jäykemmän ja
kovemman sekä nostaa polymeerin lasiutumislämpötilaa.

3.2 Kosteus

Yleisesti polymeerien ominaisuuksiin luetaan kosteuden absorboituminen. Vesimo-
lekyylit toimivat pehmittiminä polymeerissä laskien lasiutumislämpötilaa ja heiken-
täten mekaanisia ominaisuuksia. Elektroniikan yhteydessä veden imeytyminen liitok-
seen koetaan usein haitaksi ja liitosta heikentäväksi tekijäksi. Silikonit absorboivat
vettä kuitenkin hyvin vähäisiä määriä. LCP:n ja silikonin väliseen rajapintaan kos-
teus voi kuitenkin tunkeutua esimerkiksi rajapinnan kautta ja heikentää adheesiota
[24].

Tutkittavat materiaalit altistetaan usein yhdessä kosteus- ja lämpötilarasituksille.
Yleisempiä testejä ovat kiihdytetyt lämpötila- ja kosteusrasitustestit, kuten HAST
(engl. highly accelerated temperature and humidity stress test) tai painekammio-
testi (engl. pressure cooker test, PCT) sekä THB (engl. steady state temperature

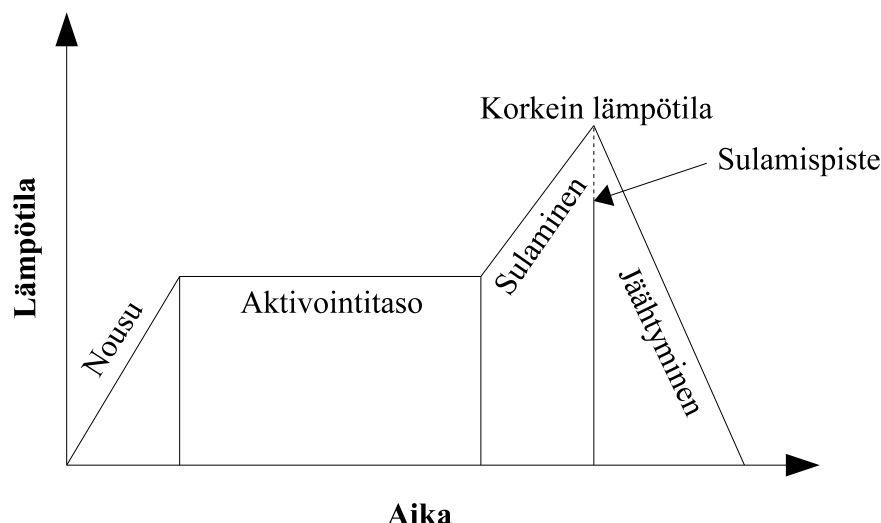
humidity bias life test). Kaikki testit ovat pääosin pitotestejä, mutta lämpötilaa tai kosteusprosenttia on mahdollista muuttaa sykleissä testin aikana. Eri testausmenetelmien pito-olosuhteet ovat esitelty taulukossa 2.

HAST- ja UHAST-testeissä (engl. unbiased highly accelerated temperature and humidity stress test) erona on testauksen aikainen esijännite (engl. bias) eli komponentille syötetään komponenttikohtainen jännite, usein 5 V. THB-testi ja International Electrotechnical Commission (IEC) -standardi 60068-2-67 [25] ovat samankaltaisia lämpötila- ja kosteusarvoiltaan. Esijännitteet ja pitoajat sekä näytteiden valmistus poikkeavat toisistaan. HAST- ja PCT-testien ero on suhteellisen kosteuden arvossa. PCT:ssä suhteellinen kosteus on saturoitu 100 %:in kun taas HAST:ssä kosteusprosentti on saturoimaton eli alle 100 %. Elektroniikan testaamisessa 1000 – 2000 tuntia on yleinen testiaika. Kosteuden ja lämpötilan yhdistäviä menetelmiä voidaan käyttää laitteen toimintarajojen etsimiseen tai tuotannon tukena laatutarkastuksessa. [26]

Taulukko 2: Erilaisten lämpötila- ja kosteusrasitustestausmenetelmien olosuhteita.

Menetelmä	T (°C)	RH (%)	Pitoaika (h)	Esijännite (V)	Paine (bar)
HAST [27]	130	85	96	laitekohtainen	-
	110	85	264	laitekohtainen	-
UHAST [28]	130	85	96	-	-
	110	85	264	-	-
PCT [26]	121	100	määrittelemätön	-	2
THB [29]	85	85	1000	laitekohtainen	-

Kosteuden herkkyytaso -testaus on Joint Electron Device Engineering Council:n (JEDEC) ja Association Connecting Electronics Industries:n (IPC) standardi, joka sisältää lämpötila- ja kosteusrasitustestin, jonka jälkeen suoritetaan reflow-rasitus. Rasitustestauksessa näytteet käyvät ensin läpi lämpötila- ja kosteuspitotestauksen, esimerkiksi HAST-testissä 96 tuntia, jonka jälkeen näytteet asetetaan juotosuuniin. Reflow-testauksessa käytetään hyväksi pintaliitoskomponenttien juotoslinjastoa. Pintaliitoskomponenttien juottamiseen käytetty reflow-uuni perustuu lämpötila-alueisiin, joiden läpi juotettavat materiaalit kulkevat usein liukuhihnaa pitkin. Esilämmityksen aikana lämpötila nostetaan nopeasti eli muutaman asteen sekunnissa aktivointitasolle, jossa lämpötila tasaantuu ja mahdolliset juoksuteaineet haihtuvat edistään metallisten juotospintojen kostutusta. Lämpötila nostetaan lopuksi 20 – 30 °C:ista juotteen sulamispisteen yläpuolelle ja tämän jälkeen tuote jäähdytetään takaisin yleensä huoneenlämpöön. [30] Lämpötilaprofiili on esitetty kuvassa 7. Kosteustesteissä rajapintaan mahdollisesti tunkeutunut vesi aiheuttaa reflow-rasituksessa paineen rajapinnassa, jonka oletetaan irrottavan liitetyt materiaalit toisistaan.



Kuva 7: Reflow-uunin lämpötilaprofiili. Lämpötilaa nostetaan aluksi aktivointitasolle, jossa lämpötila tasaantuu ja kostutus paranee. Esilämmityksen jälkeen lämpötila nostetaan juotemateriaalin sulamispisteen yläpuolelle ja lopuksi tuote jäähdytetään.

Painekammiotesti voidaan suorittaa samoin kuin HAST-testaus, mutta testikammioon luodaan normaalia suurempi paine. Paineen kasvaessa vesi tunkeutuu nopeammin materiaaliin ja testausaikaa voidaan lyhentää. Suhteellinen kosteus on saturoitu 100 %:in, jolloin testistä saadaan entistä kuormittavampi. Vaikka useista testausmenetelmistä on luotu standardit, voidaan testausolosuhteita muuttaa soveltumaan paremmin testattaviin materiaaleihin tai käyttökohteisiin.

Elastomeereistä etenkin silikonikumit läpäisevät kaasuja erittäin tehokkaasti. Elektroniikan suojauksessa kaasujen läpäiseminen heikentää usein toivottua hermeettistä kotelointia. Silikonikumien on kuitenkin kerrottu kestävän 130 °C:ta vesihöyryä hyvin. Silikoni on luontaisesti hydrofobinen materiaali, joten vesihöyryn ei pitäisi imeytyä. Muiden kaasujen absorption vastustamiseen vaikuttaa esimerkiksi ristisilloittumisen tiheys. Korkea silloitustiheys estää kaasujen läpäisyä. [16]

3.3 Tärinä ja pudotukset

Tärinä ja pudotukset ovat rajapinnoille erittäin haitallisia. Elektroniikka altistuu tärinälle ja pudotuksille erilaisissa käyttökohteissa. Matkapuhelimet putoilevat usein ja autossa komponentit kokevat jatkuvasti tärinää. Elektroniikka ja etenkin liitosmateriaalit, kuten juotteet ja liimat, testataan tarkoin erilaisin pudotus- ja tärytystestein ennen käyttöönottoa.

Pudotustestit ja muut mekaaniset sokkitestit ovat standardoituja. Testaus suoritetaan usein mittaamalla komponentin sähköistä vastetta tai vastusarvoa pudotusten tai tärinän aikana. Kun komponentin toiminta poikkeaa normaalista tai vastusarvo kasvaa, voidaan liitosten todeta rikkoutuneen.

Kädessä pidettäville laitteille, kuten matkapuhelimelle, on JEDEC:n standardoima pudotustestausmenetelmä JESD22-B111. Menetelmässä komponenttilevy kiinnitetään kelkkaan, jonka annetaan pudota vapaasti. Kelkka pudotetaan sellaiselta korkeudelta, että komponentteihin kohdistuu 1500 G:n voima, kun kelkka iskeytyy alustaan. Pudotustestissä käytettävät piirilevymateriaalit ja levyn koko on tarkoin määritelty standardissa. Testipiirilevyllä voi olla 1, 5 tai 15 komponenttia. Pudotustestissä tarkkaillaan vastusarvoa, jonka kasvaminen kertoo vaurioituneista juoteliitoksista. Tietyn raja-arvon eli 1000 Ω :n ylittyminen merkitsee komponentin vaurioitumista. Pudotuksia tulee suorittaa jokaiselle piirilevyllä vähintään 30 kappaletta tai havaittavaan vaurioon asti. [31]

Toinen pudotustestausmenetelmä on mekaaninen sokkitest, jossa pudotus tapahtuu samanlaisessa testijärjestelmässä kuin edellä esitetty JESD22-B111-standardin mukainen testi. Mekaanisessa sokkitestissä on useita eri räsitusluokkia, joissa pudotuskiihtyvyys ja pulssiaika vaihtelevat. Eri räsitusluokat on esitelty taulukossa 3. Testi suoritetaan komponenteille, joiden vikaantumista tarkkaillaan. Komponentti voidaan todeta vioittuneeksi, kun se ei enää läpäise hermeettisiä kokeita, tai sen sähköinen toiminta on häiriintynyt. Komponenttien liitoksissa voidaan myös havaita selkeitä halkeamia tai murtumia. Testi tulee suorittaa jokaiselle komponentille kaikkien kolmen akselin (x, y ja z) mukaisesti molempiin suuntiin. Jokainen suunta vaatii vähintään 5 pudotusta, eli minimimäärä yhden komponentin pudotuksille on 30. [32]

Taulukko 3: JEDEC-standardin JESD22-B104C mukaiset räsitusluokat mekaanisessa sokkitestissä. [32]

Käyttö- ympäristö- luokitus	Kiihtyvyyksiikki (G)	Pulssin pituus (ms)	Pudotuskorkeus (cm)	Nopeuden muutos (cm/s)
H	2900	0,3	150	543
G	2000	0,4	130	505
B	1500	0,5	112	467
F	900	0,7	76,2	386
A	500	1,0	50,8	316
E	340	1,2	33,0	254
D	200	1,5	17,8	187
C	100	2,0	7,62	122

Tärytystestauksessa pyritään saavuttamaan komponenttien kuljetuksen tai käytön aikaisia vauriomekanismeja. Tärytystestaus voidaan suorittaa käyttämällä yhtä taajuutta, joka usein on piirilevyn resonanssitaajuus [33]. Testauksessa voidaan käyttää myös erilaisia taajuusalueita, jotka kuvaavat paremmin kuljetuksen aikaista vaihtelevaa räsitusta. Levyn resonanssitaajuudella saavutetaan levyllä suurin poikkeama ja räsitus. Eri taajuusalueita vaihteleva testi voidaan suorittaa yhdellä taajuuskaistal-

la, jonka kaikki taajuudet pyyhkäistään levyn yli kaikkiin kolmeen akselisuuntaan. Pyyhkäisyjä tehdään neljä jokaiseen suuntaan eli yhteensä 12 kertaa. Pyyhkäistävät taajuudet ovat yleensä siniaallon muotoisia. Testi suoritetaan erilaisten luokituk-sien mukaan riippuen komponenttien käyttökohteista. Käyttöympäristöluokitukset ovat esitetty taulukossa 4. Tietyn taajuuskaistan taajuuksia voidaan myös varioida satunnaisesti. Satunnainen testi suoritetaan jokaiseen akselisuuntaan 30 minuutin ajan, eli koko testin pituus on vähintään 90 minuuttia. [34]

Taulukko 4: JEDEC-standardin JESD22-B103B mukaiset käyttöympäristöluokituk-set taajuuspyyhkäisyttäytystestiin. [34]

Käyttö- ympäristö- luokitus	Huippukiihtyvyys (G)	Poikkeama (mm)	Pyyhkäisykaistan leveys (Hz)	Min. / Max. taajuus (Hz)
1	20	1,5	80	20 / 2000
2	10	1,0	70	10 / 1000
3	3	0,75	45	5 / 500
4	1	0,5	31	5 / 500
5	0,3	0,25	24	5 / 500
6	0,1	0,125	20	5 / 500
7	0,01	0,039	14	5 / 500
8	0,001	0,0127	6,2	5 / 500

Pudotus- tai tärytystestit voidaan yhdistää korotettujen lämpötilojen kanssa. Yksit-täisiä komponentteja lämmitetään piirilevyllä ajamalla niiden lävitse tietty määrä virtaa. Lämpötilan ja pudotusten yhdistelmällä saadaan paremmin todellista käyt-töä kuvaavia vauriomekanismeja. Pudotus- ja tärytystestejä voidaan käyttää rin-nakkain. Pudotusmenetelmät voivat olla kestävien ja luotettavien komponenttien testaamisessa aikaa vieviä ja tärytysmenetelmiä onkin pyritty muokkaamaan siten, että pudotusmenetelmistä saadut vauriot voitaisiin toistaa tärytyksessä lyhyemmäl-lä testausajalla. [33]

Silikoneja käytetään komponenttien osien kiinnittämiseen, kuten myös kotelon tiivis-tämiseen (engl. potting) ja elektroniikan suojaamiseen. Elastomeeriliimat ovat vis-koelastisia kiinteitä aineita. Ne ovat joustavia materiaaleja, mutta eivät juurikaan painu kokoon puristettaessa. Viskoelastisilla materiaaleilla mekaaniset ominaisuudet ovat lämpötilariippuvaisia. Mekaanisissa rasituskokeissa rasituksen nopeus vaikuttaa myös viskoelastisen materiaalin ominaisuuksiin. Nämä ominaisuuksien riippuvuudet johtuvat viskoelastisuudesta. Viskoelastinen materiaali on elastisen ja viskoosin ma-teriaalin välimuoto. Viskoosi materiaali noudattaa Newtonin määräämää suhdetta, jossa rasitus on suoraan verrannollinen venymän nopeuteen, mutta ei itse venymän suuruuteen. Elastinen kiinteä aine noudattaa taas Hooken lakia, jossa rasitus on suoraan verrannollinen venymään, mutta venymän nopeus ei vaikuta materiaalin rasitustilaan. Edellä mainitut riippuvuussuhteet pitävät paikkansa pienillä venymil-

lä. [35] Elastomeerit absorboivat pudotuksista aiheutuneet iskut itseensä. Elastiset ominaisuudet, kuten elastisuusvakio ja puristuspainauma, riippuvat silikonin ristosilloittumistiheydestä. Tiheä ristosilloitus tekee materiaalista jäykempää, puristuspainauma vähenee ja elastisuusvakio kasvaa. Myös silikonin täyteaineet vaikuttavat sen ominaisuuksiin. [16]

3.4 Kemialliset testit

Ympäristössä elektroniikka altistuu useille erilaisille nesteille, kaasuille ja kaasuseoksille. Ilmansaasteet yhdessä kosteuden kanssa voivat aiheuttaa nopeaa korroosiota elektroniikan materiaaleissa ja heikentää laitteen toimintaa. Tyypilliset elektroniikan käyttöolosuhteet on luokiteltu perustuen keskimääräisiin olosuhteisiin. Niistä kuiva sisäilma on vähiten kuormittava ja meri-ilma kuormittavin. Meri-ilman korrodoivaa vaikutusta yritetään jäljitellä menetelmällä, jossa testauskammiossa on 35 °C:n lämpötila ja näytteitä sumutetaan vesiliuoksella, jossa on 5 % natriumkloridia. Näytteitä pidetään suolasumutestauksessa kammiossa 24, 48, 96 tai 240 tuntia. Suolasumutestaus voidaan suorittaa pitokokeena, jossa lämpötila ja suolan määrä on vakio koko testiajan. Syklisessä suolasumutestissä eli proheesiossa näytteitä pidetään suolasumussa ja kuivataan välillä tunnin jaksoissa. [36, 37]

Kaasujen vaikutuksia liitosmateriaaleille voidaan tutkia monikaasukaapissa, jossa tietyssä lämpötilassa oleva testikappale altistetaan erilaisille haitallisille kaasuille. Kaasuja voidaan tutkia yksitellen tai useita kaasuja yhdistäen. Yleisimpiä epäpuhtauskaasutesteissä käytettäviä kaasuja ovat rikkivety, rikkidioksidi, typen oksidit, kloridit, ammoniakki ja otsoni. Korroosiokaasutestaus suoritetaan myös kiihdytetynä testinä, eli kaasujen pitoisuudet ovat testikammiossa moninkertaisia verrattuna esimerkiksi normaaliin huoneilmaan. [6]

Kuten jo mainittu, silikonikumit läpäisevät kaasuja erittäin hyvin. Kaasut liukenevat silikonikalvon pintaan, josta ne diffundoituvat kalvon lävitse. Kaasut haihtuvat kalvon pinnalta toisella puolella, jossa kaasukonsentraatio on pienempi [38]. Kaasut eivät siis absorboidu pysyvästi silikoniin vaan läpäisevät sen. Itse materiaali ei vahingoitu läpäisevien kaasujen takia, mutta rajapintaan kertyvät kaasut voivat heikentää adheesiota. Polymeerien välisestä rajapinnasta kaasut voivat katkoa kemiallisia sidoksia. Metallin ja polymeerin rajapinnalle syntyvät metallin korroosiotuotteet saattavat toimia heikkona kerroksena tehden adheesiosta heikommän. [6]

Nestekidepolymeeri kykenee vastustamaan kosteuden läpäisevyyttä hyvin ja se vastustaa myös hapen, vedyn, hiilidioksidin, typen, argonin ja heliumin kaltaisia kaasuja keskimääräistä polymeeriä paremmin. Kaasujen läpäisevyys perustuu diffuusioon polymeerin läpi, joten se vaihtelee lämpötilan mukaan. Korotetuissa lämpötiloissa diffuusio eli läpäisy on nopeampaa. LCP kestää myös erilaisia happoja, emäksiä ja liuottimia erittäin hyvin. [9]

Silikonikumit kestävät erilaisia kemikaaleja melko hyvin. Vahvat konsentraatiot heikentävät kuitenkin silikonin vastustuskykyä. Poolittomat liuottimet, kuten mineraalitärpähti tai bentseeni, imeytyvät silikonikumiin heikentäen sen rakennetta. Ra-

kenne voi palautua ennalleen liuottimien haihduttua. Tällaisia liuottimia voidaan käyttää polymeereissä pehmittiminä. Nestemäiset silikonit imeytyvät silikonikumiin, eivätkä pysty haihtumaan pois matriisista aiheuttaen näin palautumattomia muutoksia rakenteessa. [16].

Kemiallisessa altistuksessa polymeerin rakenne voi hajota tai siinä voi tapahtua hapettumista. Lämpötila ja säteily aiheuttavat samankaltaisia hajoamisreaktioita. Hapettamisen ehkäisemiseksi polymeereissä voidaan käyttää antioksidantteja. Rikkikaasua tai rikkidioksidia voidaan käyttää tietyillä polymeereillä antioksidanttina. Polyoleofiineissä rikki aiheuttaa erilaisia reaktioita. Polypropeenin (PP) tukiranka ja sivuketjut katkeilevat rikkikäsittelyssä, kun taas polyeteeni (PE) silloittuu. Rikki soveltuu siis polyeteenin antioksidantiksi vahvistamaan rakennetta ympäristörasituksia vastaan. Polypropeenille rikki on taas eräs haitallisista kemikaaleista. [39]

Silikoneja voidaan silloittaa käyttämällä klooria sisältäviä kaasuja katalysaattoreina tai initiaattoreina. Eikeland ryhmineen altistivat PDMS-kalvon kloorikaasulle eri lämpötiloissa ja tutkivat kalvon läpäisevyyttä. Vedyn korvaamien kloorilla metyyliryhmissä vähentää merkittävästi sivuryhmien vapaata liikkumista siloksaanitukirangan ympärillä ja vaikuttaa kalvon läpäisevyyteen. Altistus kloorikaasulle lisäsi silikonin tiheyttä eli lisäsi ristosilloitusta. Korkeissa altistustilanteissa tiheys ei enää kasvanut. PDMS-kalvon läpäisevyys heikkeni kloorialtistuksen aikana. Muiden kaasujen, kuten hapen ja typen läpäisy väheni mitä pidempään PDMS-kalvoa pidettiin kloorikaasussa. [40]

Ilmansaasteet aiheuttavat metalleissa korroosiota. Riippuen metallista korrosio voi olla nopeaa tai hidasta. Useat metallit tuottavat hapen kanssa itselleen oksidikerroksen, joka suojaa etenevältä hapettumiselta. Oesch ryhmineen tutkivat ilmassa olevien kaasujen (O_3 , NO_2 , SO_2 , NO) vaikutusta kupariin, sinkkiin ja alumiiniin. Otsoni todettiin tutkimuksissa eniten korroosiota aiheuttavaksi kaasuksi. Typpi- ja rikkidioksidit aiheuttivat tutkittavissa metalleissa seuraavaksi eniten korroosiota. [41] Silikonikerros metallin päällä imee itseensä ilmansaasteita ja korrosiokaasut kulkeutuvat rajapinnalle. Rajapinnassa kaasut aiheuttavat korroosiota metallissa, eivätkä korrosiotuotteet pääse haihtumaan pinnalta suojaavan silikonin takia. Rajapinnan pH:n muutos saattaa kiihdyttää korroosiota entisestään ja tällöin rajapinnan adheesiosta tulee erittäin heikko.

3.5 Ultraviolettisäteily

Ultravioletti (UV) -säteily heikentää tunnetusti useita muoveja. UV-säteilyn vaikutus on nähtävissä kirkkaiden muovien kellastumisena auringon valossa. Polymeerien fotokemiallista hajoamista yritetään testata UV-loistelamppujen avulla. Menetelmässä voidaan käyttää UV-A- tai UV-B-lamppuja riippuen toivotusta aallonpituudesta. Testaus suoritetaan usein korotetuissa lämpötiloissa (50–80 °C). UV-valon intensiteettiä muuttamalla testin rasitusta voidaan muuttaa. [37]

UV-säteilyn lisäksi samaan testauskammioon voidaan yhdistää kosteus, jolloin päästään jäljittelemään todellisia olosuhteita ulkona. Korotettu lämpötila, erittäin kor-

kea kosteusprosentti ja UV-säteily rasittavat useita polymeerejä. Vaikka rasi-
tukset ovat kiihdytettyjä, ovat pitoajat vielä pitkiä, jopa tuhansia tunteja. Täl-
laiset menetelmät ovat standardoitu rakennusmateriaaleille sekä autoteollisuuden
käyttöön. [37]

Silikonit kestävät UV-valoa kuitenkin hyvin. Etenkään silikonikumit eivät kellastu
tai haurastu UV-säteilyn vaikutuksesta. UV-säteilyn kesto on mahdollistanut siliko-
nin käytön ulkotiloissa. [16]

Polyeteenin ja polypropeenin UV-valon altistuskokeissa UV-valon havaittiin vaikut-
tavan polymeerien kemiallisiin sidoksiin. Erilaiset molekyyli-
ketjut absorboivat UV-säteilyn eri aallonpituuksia vaihtelevilla voimakkuudella. Polypropeenin kohdalla
UV-säteily katkoi molekyyli-
ketjuja voimakkaasti. Polyeteenissä UV-valo aiheutti en-
siksi silloittumista ja pidempi altistus UV-säteilylle katkoi molekyyli-
ketjuja samoin kuin polypropeenin kohdalla. UV-säteily heikensi polymeerin ominaisuuksia mer-
kittävästi. Polymeeriketjujen katkeaminen heikentää muovin mekaanista kesto-
a ja tekee siitä hauraamman. [42]

Polymeerit pääosin koostuvat hiili-hiili (C-C)- ja hiili-happi (C-O) -tukirangasta
ja silikonit pii-happi (Si-O) -tukirangasta. C-C-sidoksen sidosenergia on pienem-
pi kuin Si-O-sidoksien energia. C-C-sidoksien katkeamiseen riittää siis vähäisempi
energiamäärä kuin Si-O-sidoksille. Kovalenttisten sidosten sidosenergioita on esitet-
ty taulukossa 5. UV-säteilyn energia absorboituu C-C-tukirakenteeseen ja energia
on riittävä katkaisemaan sidoksia. Silikonien tukirangan katkaisu vaatii enemmän
energiaa ja siksi ne ovat UV-säteilyssä melko stabiileja. Myös useat silikonit ovat
melkein koko UV-säteilyn spektrille erittäin läpinäkyviä eli UV-valo ei absorboi-
du silikonin sidoksiin. Silikonien läpinäkyvyyttä UV-valolle voidaan parantaa myös
lisäaineilla. [43]

Taulukko 5: Polymeerien tukirangassa esiintyvien kovalenttisten sidosten sidose-
nergioita. [38]

Sidos	Sidosenergia (kJ/mol)
$C-C$	348
$C-O$	360
$C=C$	611
$C=O$	750
$Si-O$	452

3.6 Muut rasi- tustilat

Polymeerit kohtaavat muitakin rasi-
tuksia, jotka vahingoittavat materiaalia tai siitä
valmistetun laitteen toimintaa. Näillä rasi-
tustiloilla ei kuitenkaan ole suoraan
merkitystä adheesioon.

Sähkö- ja magneettikentät tunnetusti häiritsevät elektronisten laitteiden toimintaa. Usein silloin on kuitenkin kyse sähköisestä toiminnasta. Jännite- tai virtapiikit voivat kuitenkin kuumentaa johtimia ja rasittaa liitoksia tätä kautta. Aikaisemmin lämpötilarasiusten yhteydessä mainittu tehosyklaus lisää testauksen kuormitusta. Komponentin läpi kulkeva normaali käyttövirta tuottaa aina lämpöä, joka kasvattaa rasituksen määrää. Juote- ja liitosmateriaalien kyky hyvään lämmönsiirtoon korostuu pienissä ja tiheään asennetuissa komponenteissa.

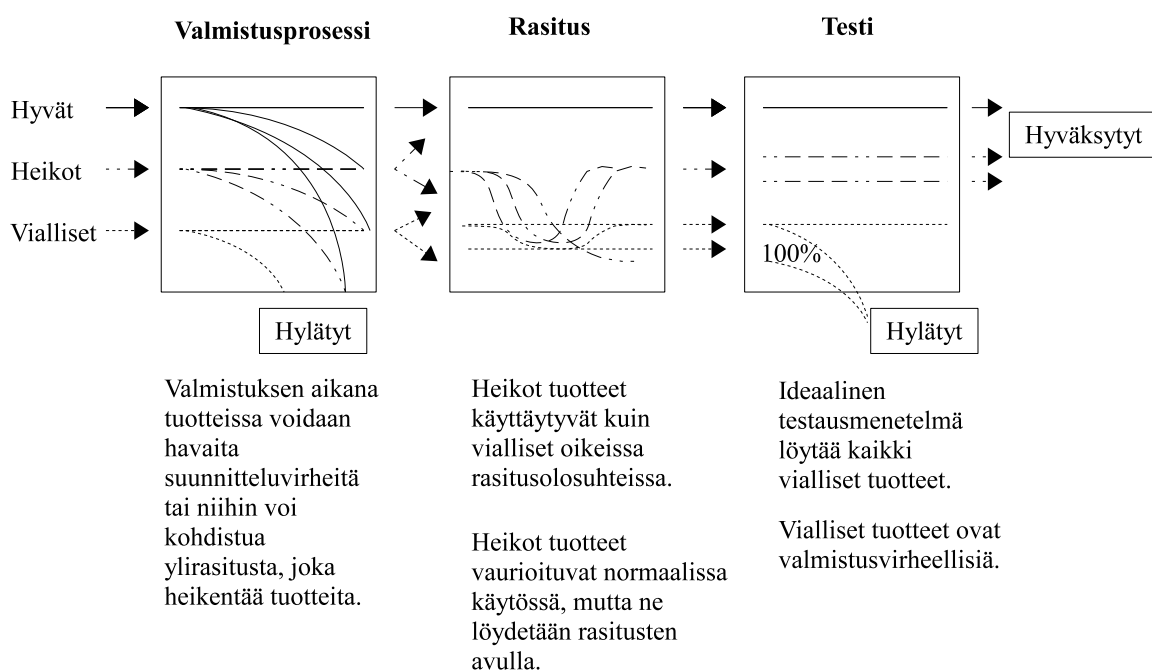
Esimerkiksi piirilevyn pinnalla kosteus ja epäpuhtaudet voivat aiheuttaa vuotovirtoja kontaktien välille. Vuotovirrat voivat aiheuttaa piirilevyllä oikosulkuja ja näin vahingoittaa laitteita. [26] Johdemateriaalien väliset huonot kontaktit voivat aiheuttaa suuria virrantiheyksiä kohtiin, joissa kontakti on saavutettu. Myös ohuissa johtimissa virrantiheys voi kasvaa liian suureksi. Suuri virrantiheys ohuessa johtimessa tai pienellä pinta-alalla aiheuttaa elektromigraatiota. Elektromigraatiossa sähkökentän tai -virran aikaansaama elektronien liikkuminen aiheuttaa voiman, joka pystyy siirtämään metalliatomeja elektronien etenemissuunnan mukaisesti. Atomit kasaantuvat toisalle ja jättävät aukkoja toisiin kohtiin. Atomien liike tuhoaa lopulta sähköiset kontaktit, kun aukot keskittyvät yhteen kohtaan ja kontakti menetetään. [44]

Biologinen hajoaminen on usein luonnon polymeerien hajoamismekanismi. Luontaiset polymeerit, kuten selluloosa tai tärkkelys, voivat kohdata niille haitallisia mikrobeja, jotka pystyvät hajottamaan polymeerirakennetta. [39] Erikseen ovat tietenkin biohajoavat polymeerit, joissa rakenteen biologinen hajoaminen on tarkoituksen mukaista ja ympäristön kannalta suotuisaa.

4 Kiihdytettyjen testien käyttö

Kiihdytetyillä ja erittäin kiihdytetyillä rasitus- tai elinikäkokeilla pyritään selvittämään elektronisen laitteen vikaantumismekanismi ja -nopeus lyhyemmässä ajassa kuin laitteen normaalikäytössä. Laite asetetaan tyypillisesti sähköisten ja mekaanisten rasitusten alaiseksi erilaisissa ympäristöolosuhteissa. Erittäin kiihdytetyillä testausmenetelmillä voidaan nopeasti selvittää laitteen suunnittelun heikot kohdat ja tämän perusteella mahdollisesti muokata laitetta. Kiihdytettyjä testejä käytetään uusien materiaalien tutkimiseen elektroniikan valmistuksessa sekä valmiin laitteen eliniän määrittämiseen. Laitteiden takuuajat määritellään käyttäen apuna kiihdytettyjen testausmenetelmien tuloksia. [26, 45]

Elektroniikkalaitteiden tuotannossa käytetään kiihdytettyjä seulontatestimenetelmiä (engl. screen test) laaduntarkkailun apuna. Seulontatestien rasitustilat ovat suurempia kuin normaalikäytön olosuhteet. Idea laaduntarkkailussa on löytää heikot tuotteet ja valmistusviralliset ennen tuotteiden lähettämistä asiakkaille. Ideaalisen rasitustestauksen periaatetta on selvennetty kuvassa 8. Testien tulee rasittaa tuotteita enemmän kuin tavallinen käyttö, mutta ei kuitenkaan niin, että toimivat ja kunnolliset yksilöt vikaantuvat tai rasittuvat liikaa. Vain heikkojen yksilöiden on tarkoitus hajota seulontakokeissa. Rasitustila ei kuitenkaan saa olla liian vähäinen, ettei vikoja havaita tarkkailussa. [44]



Kuva 8: Ideaalisessa laaduntarkkailun rasitustestauksessa löydetään kaikki vialliset tuotteet, mutta hyvät ja toimintakuntoiset eivät rasitu testeissä. [46]

Tuotekehitysvaiheessa tuotteita ja materiaaleja rasitetaan kiihdytetyillä elinikäkokeilla (engl. lifetime test). Kiihdytetyissä elinikätesteissä rasitustilat valitaan lait-

teen normaalikäyttöä rankemmiksi ja testiä jatketaan usein laitteen hajoamiseen saakka. Erittäin kiihdytetyn elinikätestin rasiustilat ovat vielä vaativammat ja rankemmat, milloin testausaikakin usein lyhenee. Elinikätestien tulosten perusteella laitteelle voidaan arvioida oletettu toiminta-aika ja määrittää takuu- ja huoltoaikoja. Kiihdytettyjen testausmenetelmien ongelmana on ollut määrittää testin tuloksen ja tavallisen käytön välinen suhde eli kiihdytyskerroin. Kiihdytettyjä testejä on tutkittu paljon ja vikaantumismekanismi on saatu vastaamaan normaalissa käytössä tapahtuvaa vikaantumista. Tutkimuksen haasteena on edelleen nopeuttaa testausta ja kuitenkin säilyttää samanlainen vikaantumistyyppi. Jos vikaantumistyyppi kiihdytetyissä testeissä poikkeaa normaalikäytössä tapahtuvasta hajoatismekanismista, ei testituloksia voida käyttää laitteen toiminnan arvioitiin muissa olosuhteissa. [44]

Laboratorio-olosuhteissa suoritettut ympäristörasituskokeet perustuvat vielä usein yhden rasituksen vaikutukseen kerrallaan. Todellisuudessa laite ja materiaalit kokevat useita erilaisia rasituksia samaan aikaan. Tämän takia yhden rasituksen testeistä saadut elinikäodotukset ovat usein liian optimistisia eikä niitä voi sellaisenaan käyttää laitteen luotettavuuden määrittämiseen. Rasituksia pyritään kuitenkin yhdistämään. Lämpötila voidaan ottaa huomioon pudotus- ja värinätesteissä eli testaus suoritetaan lämmitetyssä kammiossa tai komponenttien läpi ajetaan virtaa, joka lämmittää komponentin sen käyttölämpötilaan. Lämpötila ja kosteus on myös useissa testimenetelmissä yhdistetty, kuten aikaisemmin on esitetty. Kahden rasituksen testausmenetelmät ovat jo käytössä, mutta esimerkiksi lämpötilan, kosteuden ja värinän testaaminen samanaikaisesti on erittäin oleellista elektroniikan tutkimuskoh-teissa. [47]

Testatuille ja vikaantuneille laitteille tehdään vaurioanalyysi, jonka tarkoitus on selvittää vikaantumistyyppi. Vaurioanalyysi voidaan suorittaa ainetta rikkovasti tai rikkomattomasti. Ainetta rikkomaton analyysi aloitetaan optisella ja sähköisellä tarkastamisella. Laitetta voidaan tutkia kokonaisena vielä esimerkiksi röntgenkuvien avulla. Jos vauriota tahdotaan tutkia tarkemmin, tulee ottaa ainetta rikkovat menetelmät käyttöön. Optisella ja sähköisellä tarkastelulla usein voidaan rajata vauriokohta, jota tutkitaan tarkemmin. Laite ja komponentti voidaan purkaa osiin tai oletetusta vauriokohdasta voidaan tehdä poikkileikkausnäyte. Näytteitä voidaan tutkia erilaisin mikroskopian ja spektroskopian menetelmin. Löydettyä vauriotyyppiä verrataan kirjallisuuteen ja vaurion syntymistä voidaan mallintaa, kun ympäristö-rasitusolosuhteet ja vauriotyyppi tunnetaan. [44]

Elektroniikan kohdalla rajapinnan rikkoutuminen voidaan helposti todeta testamalla laitteen sähköinen toiminta. Rajapinta voidaan todeta vaurioituneeksi, kun virta ei enää kulje rajapinnan läpi tai kyseisen kohdan vastusarvot ovat kohonneet. Eristemateriaaleilla rajapinnan vaurioitumista ei voida todeta kuin tekemällä adheesiovoimatestausta tai poikkileikkausnäyte rajapinnasta.

5 Adheesion heikkenemiseen johtavat mekanismit

Adheesio voi heiketä rajapinnassa tapahtuvien sidoksien katkeamisen vuoksi, mutta myös toisen tai molempien yhteen liitettyjen materiaalien heikkeneminen vähentää liitoksen lujuutta merkittävästi. Tässä kappaleessa esitellään ympäristörasitusten vaikutuksia adheesion heikentymiseen.

5.1 Kosteuden aiheuttama delaminaatio

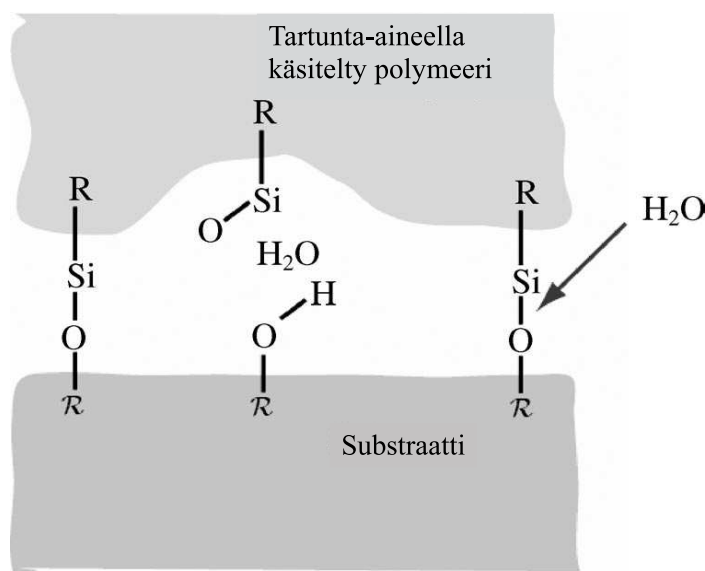
Kosteus on erittäin merkittävä tekijä liitosten heikkenemisessä. Rajapinnoille kertynyt vesi voi syrjäyttää heikkoja adheesiovoimia ja katkoa kovalenttisia sidoksia. Metalleilla ja metalleja sisältävillä liimoilla kosteus aiheuttaa korroosiota, joka tuhoaa liitokset. Eristeliimojen kanssa korroosiota ei tapahdu. Kosteus muuttaa polymeerien ominaisuuksia merkittävästi, jos se pääsee absorboitumaan materiaalin sisään. Polymeerimatriisin sisällä oleva vesi heikentää eristeiden dielektrisiä ominaisuuksia ja mekaanista kestävyyttä. [6]

Delaminaatio on huomattavin merkki heikosta adheesiosta. Delaminaatiossa eri materiaalikerrokset irtoavat toisistaan rajapintaa pitkin. Delaminaatio voi olla sisäistä tai reunadelaminaatiota. Sisäinen delaminaatio saa alkunsa nimensä mukaisesti liitoksen sisältä ja reunadelaminaatiossa irtoaminen alkaa liitoksen ulkoreunasta. [48]

Adheesion syntyvaiheessa rajapinnalle jääneet ilmakuplat voivat kiihdyttää delaminaatiota. Erittäin viskoosi nestemäinen liima ei välttämättä kostuta kiinteää pintaa tarpeeksi ja rajapinnalle jää aukkoja sekä ilmakuplia. Kosteustestauksessa vesihöyry saattaa läpäistä ohuen silikonikalvon ja kulkeutua rajapinnalle ilmakuplien jättämiin taskuihin. Lämpötilatestauksen suorittaminen kosteustestauksen jälkeen nostaa ilmakuplissa painetta, kun niihin jäänyt vesi höyrystyy. Lisääntynyt paine riittää aiheuttamaan delaminaatiota ja irrottamaan materiaalit toisistaan. [6]

Rajapintaan kulkeutunut vesi kertyy rajapinnalle, koska nestekidepolymeerillä on erittäin matala kosteuden absorptioprosentti. Kosteus ei pääse tunkeutumaan bulkkimateriaaliin vaan polaariset vesimolekyylit järjestäytyvät LCP:n pinnalle rajapintaan. Vesikertymä nestekidepolymeerin pinnalla on todettu heikentävän LCP:n ja kuparin välistä adheesiota ja aiheuttavan delaminaatiota. [15]

Työn alussa esiteltiin adheesion edistämiseen vaikuttavia tekijöitä ja eräs adheesiota parantava menetelmä on erilaiset pinnan plasmakäsittelyt. Plasmakäsittelyn avulla pintaa voidaan karhentaa tai sen aktiivisuutta nostaa. Aktiivisuustason nostaminen lisäämällä pinnalla polaarisia yhdisteitä edistää tutkitusti adheesiota, mutta liallinen polaaristen yhdisteiden määrä lisää myös veden tunkeutumista rajapintaan. Pinnan karheuden kasvattaminen parantaa yleisesti adheesiota, mutta samoin kuin pinta-aktiivisuuden kanssa, liallinen karheus edistää veden tunkeutumista rajapintaan. Vesi tunkeutuessaan rajapinnalle lisää delaminaation riskiä. [13] Polymeerien välisessä rajapinnassa joko silikonitai tartunta-aineet voivat muodostaa Si-O-sidoksia, joiden väliin vesimolekyylit tunkeutuvat. Vesimolekyyli katkaisee Si-O-sidoksen ja irrottaa pinnat toisistaan kuvan 9 mukaisesti. [24]



Kuva 9: Vesimolekyylit tunkeutuvat rajapintaan ja katkaisevat Si–O-sidokset. [24]

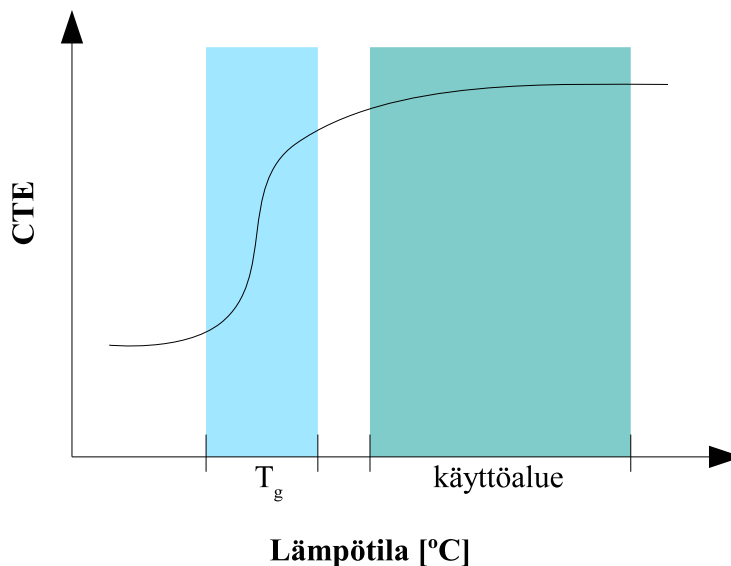
Jos polymeereissä käytetään tartuntaa edistäviä aineita, niitä on polymeerimatriisissa usein enemmän kuin mitä reaktioon tarvitaan. Polymeeriin imeytynyt vesi voi reagoida ylimääräisten tartuntakemikaalien kanssa ja muodostaa happoja. Rajapintaan muodostuvat hapot tuhoavat rajapinnan yli muodostuneet kovalenttiset sidokset. [24]

5.2 Lämmönvaihtelun aiheuttama delaminaatio

Delaminaatio on usein kosteuden aiheuttamaa adheesion heikkenemistä ja pintojen irtoamista toisistaan, mutta myös liitosmateriaalien hyvin erilaiset lämpölaajenemiskertoimet voivat aiheuttaa delaminaatiota. Suurien lämmönvaihteluiden alla yhteen liitettyjen materiaalien lämpölaajenemisen erot voivat aiheuttaa halkeamia tai murtumia materiaaleissa. Vaurioita ja halkeamia pitkin kosteus pääsee tunkeutumaan materiaalien sisään ja väliin. [44] Lämpösyklaustestauksessa materiaalit laajenevat ja supistuvat useita kertoja. Jos CTE-erot ovat suuria, jatkuva erisuuruinen liike aiheuttaa väsymismurtumia materiaalien rajapinnassa.

Jäykällä polymeeriliimoilla, kuten epokseilla, ovat usein suuremmat lämpölaajenemiskertoimet kuin muilla komponenttimateriaaleilla, kuten kuparikontakteilla ja piisiruilla. Polymeerimatriisin laajeneminen kasvaa vielä enemmän kun ylitetään polymeerin lasiutumislämpötila. [49] Silikonien lämpölaajenemiskerroin muuttuu radikaalisti lasiutumislämpötilan jälkeen, kuten kuvasta 10 huomataan. Silikoni on kuitenkin elastomeeri ja elastomeerien lasiutumislämpötila on yleisesti alhainen, joten niiden käyttölämpötila on aina lasiutumispisteen yläpuolella. Tällöin silikoneilla CTE on käyttölämpötiloissa lineaarinen ja melko vakio. [38] Silikoneilla lasiutumislämpötila on $-20 - -120$ asteen välillä ja CTE kasvaa lasiutumispisteen yläpuolella jopa 4-kertaiseksi alapuolella olevaan arvoon verrattuna [50]. Silikonien CTE:t vaih-

televat lasiutumislämpötilan yläpuolella $100 - 300 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ välillä riippuen silikonin täyteainesta [51].



Kuva 10: Silikonin lämpölaajenemiskertoimen muutos lämpötilan suhteen. Lasiutumislämpötilan muutosalueen yläpuolella CTE kasvaa merkittävästi.

Lämpösyklaustesteissä alkunsa saaneet halkeamat ja vauriot toimivat suorana reititinä kosteudelle tai haitallisille kaasuille päästä rajapinnalle. Lämpötilan noustessa halkeamissa ja rajapinnalla oleva vesi laajenee ja vaurioittaa liitosta edelleen. Delaminaatio irrottaa materiaalit toisistaan eli tuhoaa mekaanisen tuen, lämmönsiirron sekä mahdolliset sähköiset kontaktit. [44]

5.3 Korroosion aiheuttama delaminaatio

Metallien yhteydessä rajapintaan ja halkeamiin tunkeutunut vesi aiheuttaa ja kiihdyttää korroosiota [44]. Myös kemialliset kaasut ja yhdisteet nopeuttavat metallien korroosiota. Runkas oksidikerros metallin pinnalla muuttaa materiaalin pintaominaisuuksia huomattavasti. Oksidikerrokset ovat usein kovempia ja hauraampia kuin puhdas metalli. Kova ja hauras kerros on altis pudotuksen ja tärinän aiheuttamille vaurioille. Oksidikerroksen lämpölaajenemiskerroin voi poiketa myös puhtaan metallin arvosta ja lämpötilarasitus aiheuttaa halkeaman tai murtuman rajapinnassa. Polymeereille ei muodostu metalleille ominaista korroosiotuotekerrosta, joka voisi olla mekaanisilta ominaisuuksiltaan erilainen. Metallin oksidikerros on usein passiivisempi kuin hapelle altistamaton pinta. Adheesion aikaansaaminen voi olla vaikeampaa passiivisen metallipinnan ja polymeeripinnan kanssa.

5.4 Hydrolyysi

Hydrolyysi heikentää polymeerien välistä liitosta tuhoamalla rajapinnan yli muodostuneita sidoksia. Huokoisissa materiaaleissa, kuten kovissa epoksipohjaisissa polymeeriliimoissa, vesi pääsee tunkeutumaan lämmön avulla laajenneiden huokosten sisään. Vesi aiheuttaa materiaalissa jännityksiä ja mahdollisesti särön sekä lopulta liitoksen hajoamisen. Tällaiset murtumat ovat usein koheesiomurtumia ja särö liikkuu liiman sisällä eikä rajapinnassa. Veden aiheuttama adheesiomurtuma voi lähteä liikkeelle esimerkiksi polymeeriliiman esterisidosten hydrolyysistä. Esteriryhmien hajotessa niistä irtoaa vetyioneja, jotka heikentävät muita polymeerien sidosryhmiä, kuten imidisidoksia. Hydrolyysi huokoisien polymeeriliiman yhteydessä voidaan todeta tutkimalla pinnan kemiallisia ryhmiä. Esteriryhmien väheneminen sekä karboksyyliryhmien lisääntyminen pinnassa kertovat hydrolyyttisestä hajoamisesta. [10]

Matala pintaenergia on ongelma hyvän adheesion saavuttamisessa. Matalan pintaenergian etuina kuitenkin on, että myös veden adsorptio pinnalle ja etenkin rajapinnalle on vähäistä. Matalaenergisten pintojen adheesio ei heikkene veden vaikutuksesta niin paljon kuin korkeaaenergisillä pinnoilla. Aktiivisuustason nostaminen lisää pintaenergiaa ja edistää adheesiota, mutta myös veden adsorptiota rajapinnalle. [2]

5.5 Materiaalien vaikutus

Mikään liitos ei ole vahva, jos yhteen liitettyt materiaalit eivät kestä ympäristön olosuhteita. Silikonit kestävät kosteita olosuhteita, koska vesi ei imeydy silikoniin suurissa määrin. Myöskään korotetun lämpötilan ei pitäisi vaurioittaa silikonin rakennetta. Kuitenkin yhdessä erittäin kuuma ja kostea ympäristö voi olla haitallinen. Lämpö- ja kosteushajoamisen määrä riippuu suuresti ympäristön epäpuhtauksista, materiaalin käsittelyistä ja täyteaineista. [8]

Silikonin ympäristörasituksien kestävyys perustuu suuresti sen viskoelastisuuteen, jonka avulla mekaaniset sokit tai paine eivät aiheuta materiaalissa tai rajapinnassa vaurioita. Lämmön vaikutuksesta silikonin elastisuus kuitenkin heikkenee. Silikoni ristisilloittuu lämmön avulla ja sen rakenteesta tulee jäykempi. Joustava silikoni kestää suurtakin fyysistä painetta LCP:n pinnalla, mutta jäykkä silikoni muistuttaa ominaisuuksiltaan enemmän kovaa muovia, mikä tekee liitoksesta heikon.

LCP:n rakenne ei kärsi lämmön vaikutuksesta, mutta tutkimuksissa LCP-kuitujen vetolujuus laski lämpötilaa nostettaessa. Myös materiaalin molekyylipaino vaikutti vetolujuuteen. Suuren molekyylipainon omaava rakenne kesti huomattavasti huonommin vetorasi- tusta. [52] Luotettavuuden kannalta erittäin on erittäin merkittävää, jos komponentin valmistusmateriaalit heikentyvät lämpötilan vaikutuksesta.

6 Työn tarkoitus

Työn tarkoitus on selvittää miten erilaiset ympäristörasitusmenetelmät vaikuttavat kahden polymeerin väliseen adheesioon. Polymeereinä työssä käytetään VTI Technologies:lta saatua Vectra-nestekidepolymeeriä sekä silikoniliimaa. Materiaalit ovat erään kiihtyvyyssanturin valmistusmateriaaleja, joiden adheesiota ja etenkin adheesion muutoksia tässä työssä tutkitaan.

Käytettävä nestekidepolymeeri on esivalettu komponenttikotelo ja silikoniliimalla komponenttikotelon pohjaan kiinnitetään piisiru. Hyvä ja voimakas adheesio on materiaalien käyttötarkoituksessa erittäin olennainen. Tässä työssä keskitytään kuitenkin paljaaseen rajapintaan ja sen ominaisuuksiin sekä materiaalien käyttäytymiseen räsitususten alla.

Nestekidepolymeerin pintaa käsitellään erilaisilla plasmakäsittelyillä ja käsittelyjen vaikutusta pinnan ominaisuuksiin tutkitaan erilaisilla pintatutkimusmenetelmillä. Plasmakäsittelyn tarkoitus on aktivoida pintaa, jotta saavutetaan aluksi vahva liitos ja korkea adheesiovoimakkuus. Erilaisista käsittelyistä pyritään valitsemaan voimakkaimman adheesion tuottava käsittely nestekidepolymeerin ja silikoniliiman välille. Tätä käsittelyä käytetään jatkossa räsitustestauksissa. Adheesion voimakkuutta mitataan leikkauslujuuskokeella eli työntötestillä.

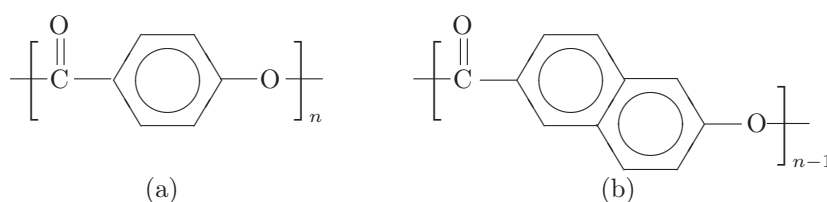
Ympäristörasitustestillä pyritään luomaan mahdollisimman erilaisia olosuhteita, milloisissa tutkittavat materiaalit voisivat olla käytössä. Pääosin keskitytään kosteuden, lämpötilan ja korroosiokaasujen vaikutukseen adheesion heikkenemisessä. Rasitustestit on kuitenkin valittu niin, että saavutetaan merkittävää adheesion heikkenemistä. Testausmenetelminä käytetään erittäin kiihdytettyjä testejä. Testien lämpötilat ja etenkin kosteuspitoisuudet ovat erittäin korkeita normaalikäyttöön verrattuna. Rasitustestausmenetelmistä pyritään löytämään nestekidepolymeerin ja silikoniliiman liitoksen kannalta haitallisimmat olosuhteet ja selvittää miksi adheesio heikkenee.

7 Tutkimusmateriaalit

Tutkimuksissa käytettiin VTI Technologies:n kiihtyvyyssanturin valmistus- ja kotelointimateriaaleja. Kotelo on valmistettu nestekidepolymeeristä ja työssä tutkitaan nestekidepolymeerin adheesiota silikoniliiman kanssa. Silikoniliimaa käytetään kiihtyvyyssanturin piisirun kiinnittämiseen LCP-kotelon pohjaan.

7.1 Nestekidepolymeeri

Nestekideolomuoto on kiteisen kiinteän aineen ja isotrooppisen nesteen väliltä. LCP:n molekyylirakenne koostuu jäykistä lohkoista, joiden avulla LCP-materiaali säilyttää järjestäytyneen rakenteen kiteisen aineen sulamispisteen yläpuolellakin. LCP-materiaaleja on useita erilaisia. Pääosin LCP:t jaetaan lämpömuokkautuviin eli termotrooppisiin sekä liuostyöstettäviin eli lyotrooppisiin nestekidepolymeereihin. Ominaisuudet vaihtelevat materiaalin muokkautuvuuden sekä kemiallisten yhdisteiden mukaan. Eräs kaupallisista LCP-materiaaleista on Vectra. Vectra-materiaalit ovat termotrooppisia hydrobentsoehapon (engl. hydrobenzoic acid, HBA) ja hydroksinaftoehapon (engl. hydroxynaphthoic acid, HNA) muodostamia satunnaiskopolymeerejä (kuva 11). Erilaisia Vectra-polymeerejä saadaan käyttämällä HBA:ta ja HNA:ta eri suhteissa sekä lisäämällä polymeeriin erilaisia täyteaineita, kuten lasikuitua. Vectra-materiaalissa funktionaalisina ryhminä on fenyylirenkaita, karboksyyli- ja esteriryhmiä. [52]



Kuva 11: Vectra on (a) HNA:n ja (b) HBA:n satunnaiskopolymeeri.

Työssä käytettiin Vectra-nestekidepolymeeriä, jota on vahvistettu lasikuidulla. Vectra-nestekidepolymeerit ovat erittäin kestäviä ja soveltuvat hyvin elektroniikan kotelointiin. Vectran pintaenergia on matala, joten voimakkaan adheesion onnistuminen voi olla haastavaa. Matalan pintaenergian vuoksi pintaa esikäsitellään plasmakäsittelyllä. Plasmakäsittelyllä pyritään optimoimaan tarvittava pinnan karheus ja pinnan aktiivisuustaso sekä funktionaalisten ryhmien määrä.

Työssä käytetyn Vectra-materiaalin lämpölaajenemiskerroin on erittäin matala. Nestekidepolymeerin lämpölaajenemiskertoimen ollessa pieni, se ei juuri kutistu tai laajene muokattaessa. Yleisesti LCP-materiaalien lämpölaajenemiskerroin on kuitenkin muokattavissa, jolloin ne soveltuvat käytettäväksi useiden erilaisten materiaalien kanssa lämpötilan vaihteluille altistuvissa kohteissa. [15]

7.2 Silikoniliima

Silikoniliima on silloittumisen jälkeen kiinteä elastomeeri, jolla on viskoelastisia ominaisuuksia. Näytteiden valmistuksessa käytettiin RTV-silikoniliimaa. Silikoniliima koostuu pääosin vinyylidimetyylisiloksaanista (vinyyli-PDMS). Sen lisäksi liima sisältää täyteaineina muun muassa piidioksidia.

Nimestään huolimatta työssä käytetty RTV-liima ei silloitu pelkästään huoneenlämmössä vaan se tarvitsee korotetun lämpötilan silloittuakseen. Käytetty silikoniliima on yksikomponenttiliima, jonka silloittuminen tapahtuu lämmön avulla additiometelmällä. Liima sisältää lämpöhajoavia initiaattoreita, jotka aloittavat silloittumisprosessin. Silloituksen aikana liimassa vinyyliryhmän kaksoissidokset aukeavat ja yhdistävät yksittäiset ketjut sitkeäksi verkkomaiseksi rakenteeksi. Vaikka silikoneilla yleensä on huono adheesio muihin materiaaleihin, työssä käytetyllä silikonilla on valmistajan mukaan erittäin hyvä adheesiokyky, eikä näin ollen tartuntaa edistäviä aineita tarvita.

8 Tutkimusmenetelmät

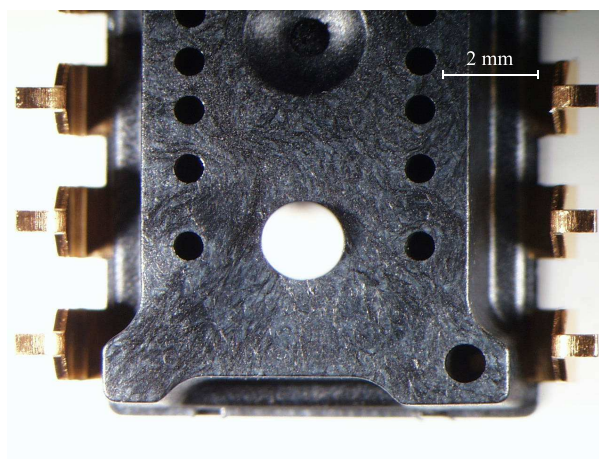
Adheesiota silikonin ja nestekidepolymeerin välillä pyrittiin parantamaan esikäsitellyillä. Kun tehokkain menetelmä oli löytynyt, näytteiden adheesiota pyrittiin raskautamaan ja samalla koetetaan selvittää millainen raskaus on haitallisin. Adheesiovoimakkuuden muutoksia tutkittiin raskautustestien jälkeen työntötestaamalla näytteet. Plasmaesikäsitelyn aiheuttamia muutoksia nestekidepolymeerin pinnassa analysoidiin useilla eri menetelmillä.

8.1 Näytteiden esikäsitely ja valmistus

VTI Technologies:n toimittamat LCP-kotelot puhdistettiin ultraäänipesussa absoluutisessa etanolissa (99,5 massa-%) 2 minuutin ajan. Kotelot kuivattiin pesun jälkeen typpikaasulla. Puhdistuksen jälkeen käsittelemättömät kotelot olivat valmiita silikonin levittämistä varten ja plasmakäsiteltävät kotelot asetettiin plasmakäsittelylaitteeseen.

Plasmakäsittely suoritettiin tässä työssä käyttämällä PVA TePla 400 Plasma System:ä. Laite soveltuu materiaalien pintojen puhdistamiseen ja käsittelyyn. Laitteen plasmageneraattori on 2,45 GHz:n mikroaaltogeneraattori. Plasmakäsittelyssä käytettiin prosessikaasuina happea ja argonia. Plasmakäsittely suoritetaan tyhjiökammiossa, jonne käsittelyn aikana johdetaan prosessikaasuja, joista plasmalaitteen generaattori eli magnetroni saa aikaan kaasuradikaaleja ja -ioneita. Kaasuionit kiihdytetään kammiossa laitteen magnetronin synnyttämän magneetti- ja sähkökentän avulla. Ionit muokkaavat pintaa fysikaalisesta tai kemiallisesti riippuen kaasuista ja käsiteltävästä pinnasta. Plasmalaitte lopuksi huuhtelee kaasukanavat ja tyhjiökammion typpikaasulla.

Silikoniliima säilytettiin jääkaappilämpötilassa kokeiden välillä. Tarvittava määrä liimaa otettiin lämpenemään huoneenlämpöön 30 minuuttia ennen käyttöä. Liima levitettiin plasmakäsitellyille ja käsittelemättömille LCP-pinnoille OK International DX-250 käsikäyttöisellä laitteella kuvan 12 mukaisesti. Liiman määrä vakioitiin pitämällä dispenserin paine ja levitysaika vakioina. Liiman määrä varmistettiin punnittamalla osa LCP-koteloita ennen ja jälkeen liiman levityksen. Liiman massa näytteissä oli keskimäärin 1,5 mg. Liiman levittämisen jälkeen liima silloitettiin asettamalla näytteet 30 minuutin ajaksi 150 °C:en laboratoriuuniin.



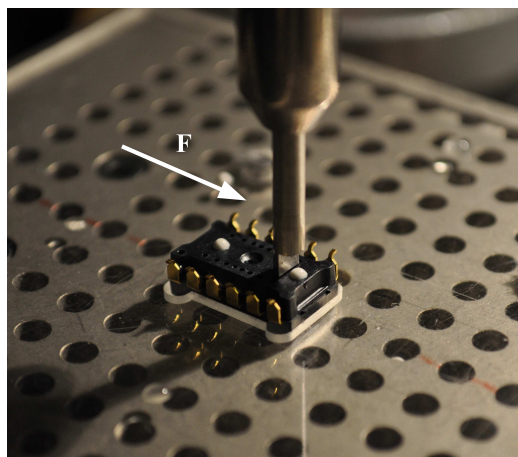
Kuva 12: Silikonitippa dispensoitiin LCP-materiaalin pinnalle. LCP-materiaalina käytettiin valmiita komponenttikoteloita ja esikäsittelyt tehtiin sekä silikonin asetettiin kotelon pohjapuolelle työntötestaamisen ja pinnan analysoinnin helpottamiseksi.

8.2 Leikkauslujuustesti

Leikkauslujuustesti on adheesiovoimatesti, jolla voidaan määrittää liitoksen adheesion voimakkuus leikkausjännityksessä. Leikkauslujuustestistä voidaan käyttää myös nimitystä työntötesti, kuten tässä työssä jatkossa käytetään. Menetelmä on standardoitu metallisten juotenystyjen adheesion voimakkuuden tutkimiseen [53]. Työntötesterissä on työntöpää, eli usein tasainen kärki, jolla nystyä työnnetään tasaisesti kasvavalla voimalla vaakatasossa (kuva 13). Kun adheesion voimakkuus tai toisen materiaalin koheesiovoima ylitetään, nysty irtaantuu alustasta ja irrotukseen tarvittu voima on tallentunut laitteeseen. Voima voidaan ilmoittaa grammoina, newtoneina tai pascaleina. Kun mitattu voima jaetaan nystyn adheesiopinta-alalla, saadaan vertailukelpoinen arvo.

Adheesiota tutkittiin asettamalla näytteet Keller KTC ST-80 työntötesteriin, josta saatiin adheesiolle arvo grammoina. Näytteiden silikonin pinta-ala tarkastettiin optisella mikroskoopilla ennen työntötestaamista. Työntötestistä saatu gramma-arvo jaettiin kyseisen näytteen pinta-alalla ja saatiin muille näytteille ja käsittelyille vertailukelpoinen arvo. Silikoniliimaa annosteltiin kotelon pinnalla pisara ja silikonitipin halkaisija vaihteli 1,8 – 2,0 mm välillä.

Työntötestissä voima kohdistuu silikoninystyyn yhdeltä sivulta, joten suurin voima kohdistuu nystyn etureunaan. Osa voimasta kohdistuu myös LCP-pintaan, mutta tämä ei ole merkittävää LCP:n ollessa erittäin kovaa ja jäykkää ainetta verrattuna silikonin. Voiman jakautuminen ei ole siis tasaista, mutta voima siirtyy testin edetessä nystyn reunasta rajapinnalle.



Kuva 13: Työntötestissä silikoninysty työnnetään vaakatasossa irti LCP-pinnasta kasvavalla voimalla.

Rasittamattomat näytteet pyrittiin työntötestaamaan mahdollisimman nopeasti valmistamisen jälkeen. Näin pyritään estämään ilmankosteuden tai lämpötilan aiheuttamat vaikutukset eri näyte-eriin. Rasitettavat näytteet asetettiin tutkimussuunnitelman mukaisesti rasiustesteihin.

8.3 Kontaktikulmamittaus

Kontaktikulmamittauksella voidaan selvittää pinnan energiaa ja tutkia sen muutoksia. LCP:n plasmakäsittelyllä on tarkoitus muuttaa alkuperäisen pinnan karheutta ja pinnan aktiivisuustasoa voimakkaan adheesion kannalta optimaaliselle tasolle. Pintaenergia vaikuttaa pinnan kostuvuuteen ja tätä kautta adheesion onnistumiseen.

Kontaktikulmamittaukset suoritettiin LCP-pinnalle ja referenssinä toimi käsittelemätön, mutta puhdistettu LCP-pinta. Mittaukset tehtiin myös eri tavoin plasmakäsitellyille LCP-pinnoille. Mittaukset suoritettiin KSV Instruments:n CAM 200 -mallisella optisella kontaktikulmamittarilla. Laitteella voidaan määrittää myös pinnan vapaa energia. Mittauksissa käytettiin ionipoistettua (engl. deionized, DI) vettä, jota tiputettiin pinnalle $0,5 \mu\text{l}$. Pinnalla olevasta vesipisarasta otettiin laitteen kameralla kuva ja kuvasta määritettiin tietokoneohjelmiston avulla graafisesti kontaktikulman suuruus.

8.4 Profilometri

Nestekidepolymeerin pintatutkimus aloitettiin kontaktikulmamittauksilla, mutta pinnan karheutta tutkittiin tarkemmin profilometrillä. Profilometrimittaukset suoritettiin Aalto-yliopiston Perustieteiden korkeakoulun Veeco Dektak 6M -profilometrillä. Mittaus suoritettiin täysin kontaktimenetelmällä eli profilometrin mittakärki raapii näytteen pintaa tietyllä voimalla. Mittakärjen säde oli $12,5 \mu\text{m}$ ja kärkeä painet-

tiin pintaan 1 μg voimalla. Mittaustuloksista määritettiin pinnan karheuden keski-
poikkeama, R_a . Mitattu keski-
poikkeama ei anna aivan yksiselitteistä tulosta pinnan
karheudesta, mutta riittävän arvion erilaisten plasmakäsittelyjen aiheuttaman kar-
heuden vertailuun.

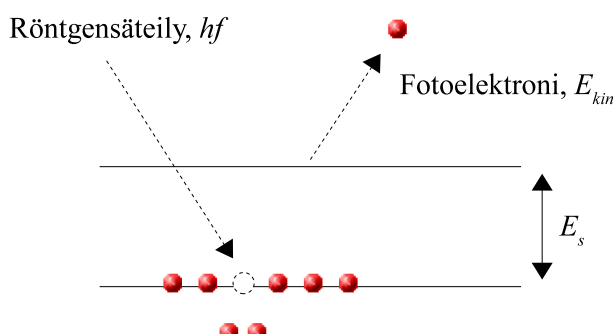
8.5 Röntgenfotoelektronispektroskopia

Röntgenfotoelektronispektroskopia (engl. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) soveltuu pinnan kemiallisen koostumuksen tutkimiseen. XPS:lla voidaan tutkia pin-
taa noin 5 – 10 nm syvyydeltä. Parhaiten XPS antaa tietoa pinnan materiaaleista ja pinnalla olevista funktionaalisista ryhmistä. [54]

XPS-menetelmän toimintaperiaate perustuu valosähköiseen ilmiöön, jossa monokro-
maattinen röntgensäteily irrottaa atomien elektronikuorelta elektronin. Röntgensä-
teilyn energiaa kuluu elektronin irrotustyöhön ja loput energiasta siirtyy elektronin
liike-energiaksi. XPS:n toiminnan perusajatus on esitetty kuvassa 14 ja ilmiöön liit-
tyvät energiat on esitetty kaavassa 5.

$$E_{kin} = hf - E_s, \quad (5)$$

jossa E_{kin} on pinnasta irtoavan elektronin liike-energia, E_s on elektronin sidosenergia
atomissa ja hf on monokromaattisen röntgensäteilyn energia, jossa h on Planckin
vakio ja f on taajuus.



Kuva 14: XPS:n toiminta perustuu valosähköiseen ilmiöön, jossa monokromaattinen
röntgensäteily (hf) irrottaa elektronin kuoreltaan ja säteilyn energia kuluu irrotus-
työhön (E_s) ja loppu siirtyy fotoelektronin liike-energiaksi (E_{kin}).

XPS-laite koostuu röntgenlähteestä, tyhjiössä pidettävästä näytekammioista sekä ir-
toavien elektronien liike-energian mittaavasta detektorista. XPS-mittaukset suori-
tetaan tyhjiössä, jotta näytteestä irtoavat elektronit voivat vapaasti lentää detek-
torille. Elektronien liike-energian perusteella muodostetaan spektri, jossa energiat
näkyvät piikkeinä. Elektronien sidosenergiat ovat jokaiselle alkuaineelle ja sidosryh-
mälle ominaiset, joten energian muutoksesta voidaan päätellä mikä aine tai sidos
on kyseessä. XPS:lla tehdään kvalitatiivista tutkimusta, mutta näytteessä olevien
funktionaalisten ryhmien määrät ja pitoisuudet voidaan määrittää spektrikuvista

piikkien pinta-alan perusteella. XPS:lla tutkittavan näytteen pinta tulisi olla sähköä johtava, mutta eristäviä pintoja voidaan varata varausneutralisaattorilla tutkimuksen onnistumiseksi. [55]

XPS:lla voidaan selvittää millaisia sidosryhmiä tai ioneita pinnalle saatiin plasmakäsittelyn avulla. Erilaisia plasmakäsittelyjen eroja pyrittiin selvittämään XPS:lla. Plasmakäsittelyä LCP:tä tutkittiin myös rasiustestien jälkeen.

XPS-mittaukset suoritettiin Aalto-yliopiston Perustieteiden korkeakoulun SSX-100 ESCA -spektrometrillä. Röntgenlähteenä käytettiin monokromaattista alumiinin $K\alpha$ -säteilyä, jonka energia on 1486,6 eV. Alkupaine kammiossa oli noin 10^{-7} Pa. Varausneutralisaattoria käytettiin 5 – 10 eV välillä. Kaikkia sidosenergioita verrattiin fenyyliin hiilen 1s piikkiin.

8.6 Infrapunaspektroskopia

Infrapunaspektroskopiassa (engl. infrared spectroscopy, IRS) mitataan infrapuna (engl. infrared, IR) -säteiden absorptiota materiaaliin. Materiaali voi olla IR-säteille läpinäkyvä, jolloin IR-säteiden energia ei siirry materiaaliin. IR-säteilyalue voidaan jakaa kolmeen alueeseen; lyhyisiin, keskipitkiin ja pitkiin aallonpituuksiin. IR-säteilyssä puhutaan usein aaltoluvuista aallonpituuksien sijaan. Aaltoluku on aallonpituuden käänteisluku senttimetreissä. [55] Eri alueiden arvot on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6: IR-säteilyalueet ja niiden aallonpituudet sekä aaltoluvut. [56]

Alue	Aallonpituus (μm)	Aaltoluku (cm^{-1})
lyhyt	0,78 – 2,5	12800 – 4000
keskipitkä	2,5 – 50	4000 – 200
pitkä	50 – 1000	200 – 10

IR-säteilyllä ei ole tarpeeksi energiaa, jolla virittää elektroneja tai yhdisteitä röntgensäteiden tavoin. IR-säteily saa vain molekyylin osat värähtelemään. Dipolimolekyylissä IR-säteily saa aikaan varausten vaihtumisen ja se aiheuttaa molekyyliessä taipumista tai venymistä atomien välisten sidosten suhteen. Värähtelyn amplitudi muuttuu säteilyn aallonpituuden eli energian mukaan.

IR-absorptiomenetelmillä saadaan näytteestä absorptiospektri. Sidosten värähtelyn aikaansaamiseksi sidokset absorboivat niille karakteristiset IR-säteilyn aallonpituudet. Erilaiset yhdisteiden sidokset absorboivat erilaisia määriä IR-säteitä. Venymisen tarvitsee usein enemmän energiaa, joten venyvän sidoksen absorptiopiikki on suurempi kuin taipumisen. [56]

IR-spektroskopiassa koejärjestelyssä näytteen pidikkeiden ja astioiden tulee olla läpinäkyviä IR-säteille. Kaasut voidaan laittaa sylinteriin, jonka läpi IR-säde johdetaan. Puhtaita nesteitä voidaan tutkia sellaisenaan, kun neste vaan puristetaan kahden

ohuen kidelevyn väliin. Kiinteitä aineita voidaan tutkia, kun näyteaine on jauhettu IR-säteen aallonpituutta pienemmäksi jauheeksi. Näytteenvalmistuksen helpottamiseksi kiinteitä näytteitä voidaan tutkia heikentyvään kokonaisheijastukseen perustuvalla (engl. attenuated total reflection, ATR) IR-laitteella. ATR-IR-laitteessa näyte asetetaan kiteen päälle ja IR-säteet johdetaan kiteeseen, jossa se heijastuu osuessaan kiteen reunoihin eli tiheään ja vähemmän tiheään aineen rajapintaan. Säde ei heijastu kuitenkaan aivan rajapinnassa vaan se kulkeutuu lyhyen matkan kiteen päällä olevaan näytteeseen. Jos näytemateriaali absorboi säteen tietyt aallonpituudet, takaisin heijastuva säde ei enää sisällä näitä aallonpituuksia. Tällöin lopuksi kiteestä detektorille heijastuvassa säteessä ei ole enää näytemateriaaliin absorboituneita aallonpituuksia ja saadaan absorptiospektri, josta näytteen sisältämät sidokset voidaan tunnistaa. [55]

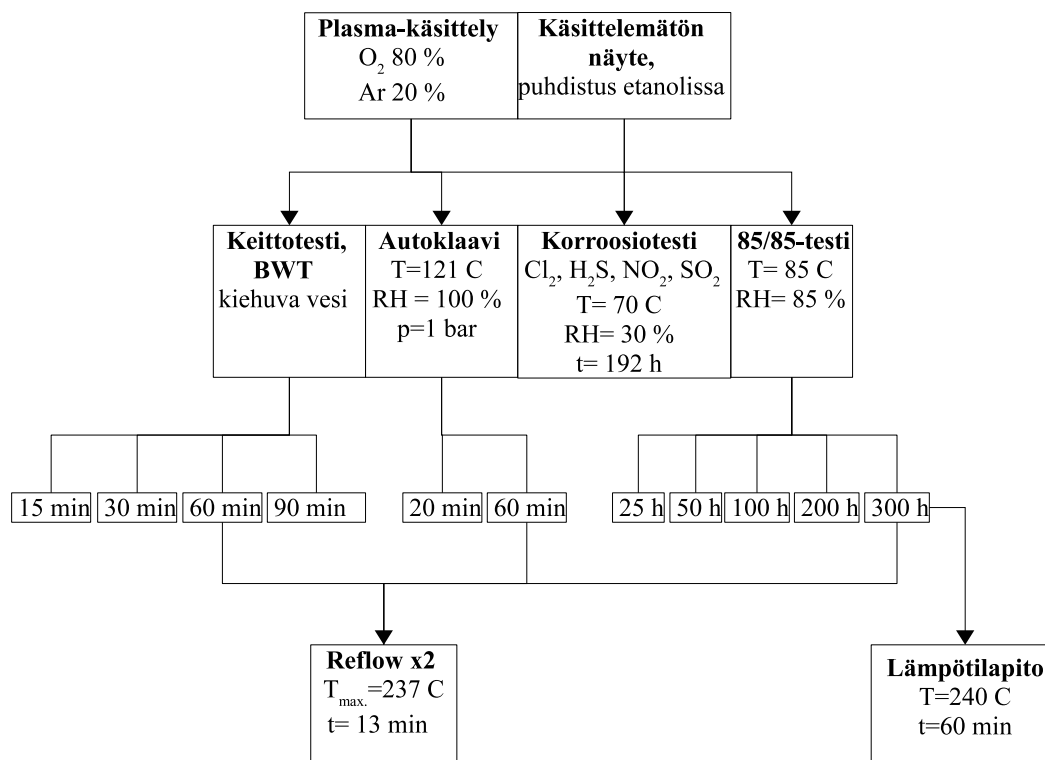
Näytteitä tutkittiin kahdella Aalto-yliopiston Kemian tekniikan korkeakoulun Fourier-muunnokseen perustuvalla IR-spektroskoopilla (engl. Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR). Toisessa laitteessa, Mattson 3000 FTIR-spektrometrissä, on timanttikide ATR-mittauksia varten ja toinen laitteista, Bio-Rad FTS 6000, on varustettu myös germaniumkiteellä. Sidosenergiat suhteutettiin bentseenirenkaan piikkiin.

8.7 Rasitustestaus

Ympäristörasitustesteissä tavoiteltiin adheesiota merkittävästi heikentäviä olosuhteita. Tässä työssä on lyhyesti esitelty useita erilaisia rasitustestejä. Kirjallisen tutkimustyön jälkeen rasitustestauksessa päätettiin keskittyä kosteuden ja lämpötilan yhdistäviin menetelmiin. Useat standardoidut menetelmät on suunniteltu valmiiden laitteiden testaamiseen. Tässä työssä tutkittiin vain yhtä rajapintaa, joten standarditestien olosuhteita muokattiin tämän työn vaatimuksien mukaisesti hieman ranskempaan suuntaan.

8.7.1 Tutkimussuunnitelma

Ympäristörasitustestejä suoritettiin useita erilaisia ja testausvuo on esitetty kuvassa 15. Jokaisessa testissä tutkittiin käsittelemättömän ja plasmakäsitellyn pinnan adheesiota ja rasitustestin jälkeen suoritettiin työntötesti. Näytteitä oli keskimäärin 16 kappaletta jokaista testiä, pitoaikaa ja käsittelyä kohden.



Kuva 15: Tutkimussuunnitelman mukainen testausvuo. Räsitustestien jälkeen suoritettiin työntötesti kaikille näytteille. Näytteitä jokaisessa kohdassa oli keskimäärin 16 kappaletta.

8.7.2 Kosteus- ja lämpötilatestit

Työssä suoritettiin kolme erilaista lämpötila- ja kosteuspitotestiiä. Testausmenetelmien olosuhteita muutettiin standarditesteistä poiketen rankempaan suuntaan.

Ensimmäisenä testinä toteutettiin THB-testin kaltainen kosteus- ja lämpötilapito-testi, jossa lämpötila on 85 °C ja suhteellinen kosteus 85 %. Jatkossa testiin viitataan 85/85-testinä. Testi suoritettiin JEDEC- [29] ja IEC-standardien [25] olosuhteita mukaillen. Lämpötila ja suhteellinen kosteus pidettiin standardien mukaisina, mutta esijännitettä ei voitu käyttää kun kyseessä oli eristemateriaalien tutkimus. Näytteiden pitoajat sekä näytteiden valmistus olivat myös standardeista poikkeavat. Testi suoritettiin Arctest:n ARC 500 -sääkoestuskaapissa 25, 50, 100, 200 ja 300 tunnin mittaisena.

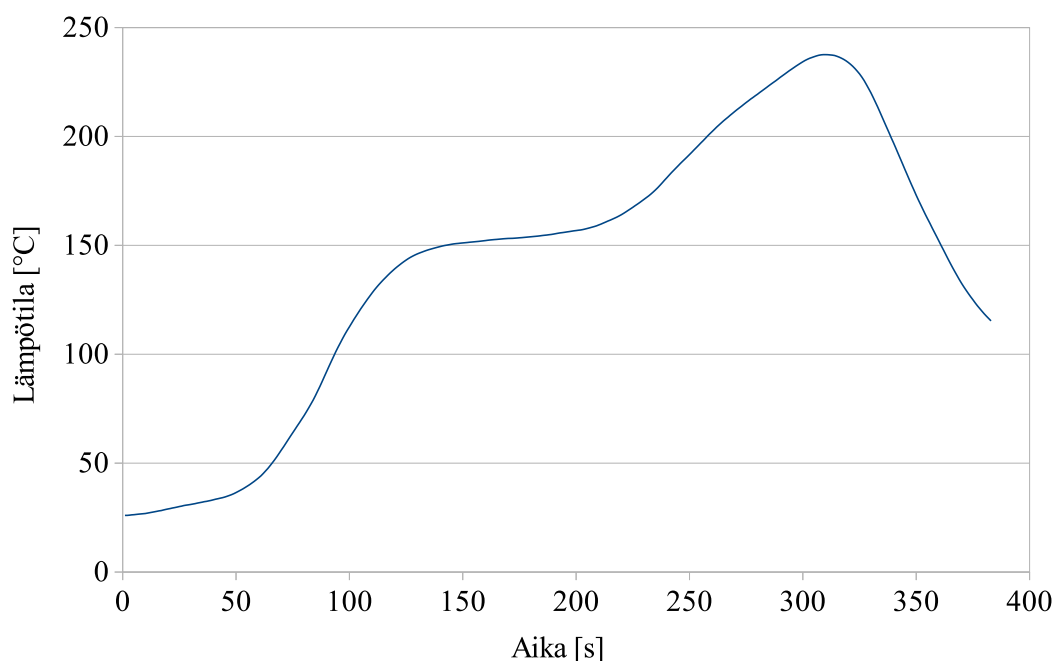
Autoklaavissa suoritettiin toisenlainen kosteus- ja lämpötilatesti. Autoklaavissa päästiin erittäin lähelle painekammiotestin olosuhteita. Autoklaavin olosuhteet olivat 121 °C:ta, 100 % suhteellinen kosteus sekä 1 bar:n paine. Testissä käytetty autoklaavi, BMT Medical Technology:n Ecosteri, on suunniteltu laboratoriovälineiden sterilointiin. Tästä syystä testausajat jäivät melko lyhyiksi. Näytteitä pidettiin autoklaavissa 20 minuuttia ja 60 minuuttia.

Yksi kosteus- ja lämpötilarasitus toteutettiin kiehumistestinä. Näytteet asetettiin

kiehuvaan veteen ennalta määrätyksi ajaksi. Keittotestiä (engl. boiling water test, BWT) käytetään yleisemmin erilaisten materiaalien veden absorptiokyvyn tarkkailuun. Huokoisissa materiaaleissa veden absorptio on huomattavaa. BWT-testiä käytetään rakennusmateriaalien, kuten tiiliskivien huokoisuuden tutkimiseen. Huokoisuustesteissä keittoajat ovat muutamia tunteja. [57] Kiehuvaa vettä voidaan käyttää myös erottelemaan tai irrottamaan materiaalista irtoavia aineita. Kiehuvalle vedellä tapahtuva ekstraktio (engl. boiling water extraction, BWE) voidaan suorittaa materiaaleille, josta pinnoitus- tai lisäaine tahdotaan poistaa. Kiehuva vesi pystyy irrottamaan huokoisen materiaalin soluista aineita ja menetelmää voidaan käyttää myös tarkistusmenetelmänä, jossa selvitetään sisältääkö tutkittava materiaali tiettyjä aineita. Tässä työssä keittotesti suoritettiin DI-vedessä, jossa näytteet kiehuivat 15, 30, 60 ja 90 minuutin ajan.

8.7.3 Lämpötilatestaus

Kosteus- ja lämpötilarasituksen jälkeen suoritettiin lämpörasitustestaus reflow-uunissa eli reflow-testi. Reflow-uuni on pakotettuun konvektioon perustuva uuni, jossa juotettavat materiaalit kulkevat useiden lämpövyöhykkeiden lävitse. Testaus suoritettiin Heraus EWOS 5.1 -reflow-uunissa. Testissä käytetty reflow-profiili (kuva 16) on yleisesti lyijyttömälle juotteelle soveltuva lämpötilaprofiili, jossa materiaalit saavuttavat korkeimpana lämpötilana 237 °C:ta. Reflow-uunin läpimenoaika kyseisellä profiililla oli 6 minuuttia ja 20 sekuntia ja näytteet läpäisivät reflow-uunin kaksi kertaa.



Kuva 16: Reflow-uunin lämpötilaprofiili rasiustestissä. Korkein lämpötila oli 237 °C:ta ja läpimenoaika 6 minuuttia ja 20 sekuntia.

Reflow-testiin asetettiin näytteitä kosteus- ja lämpötilapitotesteistä. Keittotestistä ja autoklaavitestistä valittiin 60 minuutin pitoajan olleet näytteet ja 85/85-testistä 300 tuntia testikaapissa olleet näytteet.

8.7.4 Korroosiotestaus

Korroosiotestaus suoritettiin American Society for Testing and Materials:n ASTM-B-827-97 ja Telecordian GR-63-GORE -standardien mukaisesti monikaasukaapissa. Kaapissa testin aikana vallitsevat olosuhteet on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7: ASTM B-827-97 standardin mukaiset testiolosuhteet.

Normaali käyttöympäristö	Olosuhteet						Pitoaika (vrk)
	Lämpötila (°C)	Suht. kosteus (%)	Pitoisuus (μg/l)				
			<i>Cl</i> ₂	<i>H</i> ₂ <i>S</i>	<i>NO</i> ₂	<i>SO</i> ₂	
Sisätila	30	70	10	10	200	100	10
Ulkoilma	30	70	20	100	200	200	10

Testi suoritettiin standardeista poiketen 192 tunnin eli 8 vuorokauden pituisena. Korroosiotestaus suoritettiin ulkoilman mukaisissa olosuhteissa Weiss WK1 600 -testikaapissa.

Testiä varten kaappiin valmistettiin kaasureferenssiksi viisi kappaletta kupariliuskoja IEC 68-2-60 -standardin mukaisesti. Kupariliuskat leikattiin 1 mm paksuisesta kuparilevystä vastaamaan pinta-alaltaan standardin suositusta eli $0,1 - 0,2 \text{ dm}^2$. Ennen testin aloittamista kupariliuskat puhdistettiin katodipesussa 1 M natriumhydroksidi (NaOH)-liuoksessa. Anodimateriaalina puhdistuksessa käytettiin iridiumia. Katodipuhdistuksen jälkeen liuskat huuhdeltiin vesijohtovedessä sekä ionipoistetussa vedessä ja asetettiin 10 % rikkihappoon (H_2SO_4). Tämän jälkeen liuskat huuhdeltiin vesijohtovedellä ja ionipoistetulla vedellä sekä isopropyylialkoholilla (IPA). Puhdistuksen jälkeen liuskat kuivattiin paineilmalla ja punnittiin. Punnituksen jälkeen liuskat asetettiin testikammioon näytteiden viereen. Testin päätyttyä kupariliuskat punnittiin uudelleen ja massan muutoksesta voitiin päätellä korroosioaste.

9 Tulokset ja pohdinnat

Nestekidepolymeerin ja silikonin välistä adheesiota mitattiin työntötestillä. Adheesion voimakkuudessa yritettiin löytää eroja rasittamattoman ja ympäristörasitus-testeissä olleiden näytteiden välillä. Lisäksi nestekidepolymeerin pintaa analysoitiin useilla menetelmillä. Tavoitteena oli selvittää millaisia muutoksia erilaiset plasmaesikäsittelyt aiheuttavat pinnassa.

9.1 Työntötesti

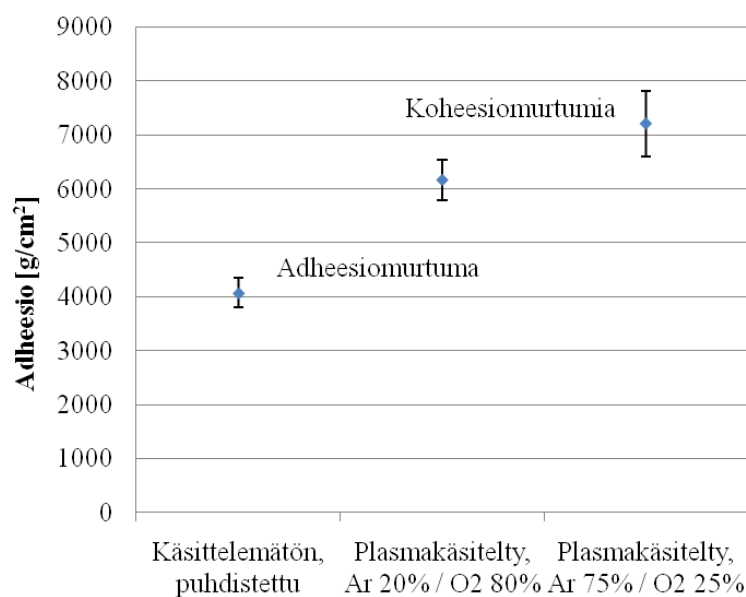
Ennen varsinaisia testejä vertailtiin erilaisia plasmakäsittelyjä, minkä tarkoituksena oli selvittää käsittely ja sen parametrit, jolla saavutetaan voimakkain adheesio LCP:n ja silikonin välille. Eri käsittelyt on esitelty taulukossa 8.

Taulukko 8: LCP:lle etanolipuhdistuksen jälkeen suoritettujen plasmaesikäsittelyjen parametrit.

O ₂ :n massavirtaus (ml/min)	Ar:n massavirtaus (ml/min)	Suhde O ₂ /Ar (%)	käsittelyaika (min)	teho (W)
500	-	100/0	6	800
400	100	80/20	6	800
500	1500	25/75	6	800
-	1500	0/100	6	800

Kirjallisen tutkimustyön jälkeen osattiin olettaa, että plasmakäsittelyssä happikaasu aktivoi pintaa kemiallisesti ja argonkaasulla voidaan pintaa karhentaa fysikaalisesti. Optimaalinen käsittely oletettiin löytyvän näiden prosessikaasujen seoksista. Työntötestiä varten näistä käsittelyistä valittiin argonia ja happea sisältävät käsittelyt. Näiden esikäsittelyjen jälkeen valmistettiin työntötestinäytteitä, joiden avulla pyrittiin selvittämään tehokkain plasmakäsittely. Työntötestituloksista kuvassa 17 havaittiin, että plasmakäsittelyt parantavat adheesiota huomattavasti, vähintään 50 % käsittelemättömään pintaan verrattuna.

Plasmakäsittelyjen jälkeen adheesion voimakkuus ylittää silikonin sisäiset koheesiovoimat eli työntötestillä ei voida määrittää tarkasti plasmakäsittelyn näytteen adheesiovoimaa. Tämän takia liitoksen voimakkuuden kasvua ei voida tarkoin määrittää. Käsittelemättömien näytteiden osalta työntötestissä havaitut murtumat olivat adheesiomurtumia ja testausmenetelmä soveltuu näiden näytteiden tutkimiseen hyvin.



Kuva 17: LCP:lle suoritettiin erilaisia plasmakäsittelyjä ja adheesiovoimakkuutta silikonin kanssa tutkittiin leikkausjännityskokeella eli työntötestillä. Plasmakäsittelyjen näytteiden työntötestin tuloksena oli silikonin koheesiomurtuma kun taas käsitlemättömällä näytteellä murtuma oli rajapinnan adheesiomurtuma. Jokaisen testin kohdalle on merkitty tulosten keskiarvon keskivirhe.

Ympäristörasitustestaukseen asetettavien näytteiden plasmakäsittelyssä päädyttiin Aalto-yliopiston Sähkötekniikan korkeakoulun Elektroniikan laitoksella aikaisemmin tehtyjen adheesiotutkimusten ja mitattujen kontaktikulmamittauksien perusteella käsittelyyn, jossa prosessikaasu koostuu 80 % hapesta ja 20 % argonista. Käsittelyaika oli 6 minuuttia ja teho 800 W. Hapen massavirtaus plasmakäsittelyn aikana oli 400 ml/min ja argonin 100 ml/min.

Eräs ratkaisu, jota tässä työssä ei tutkittu, vielä voimakkaamman adheesiovoimakkuuden saavuttamiseksi voisi olla LCP:n pinnan riittävä karhentaminen. Jos pintaa karhennetaan tai etsataan tarpeeksi, saataisiin LCP:n sisältämät lasikuidun päät näkymään pinnalla. Lasikuidun eli piidioksidin ja silikoniliiman välille saataisiin syntymään hapen ja piin välisiä kovalenttisia sidoksia. [58] Ongelmana tässä lähestymistavassa voi olla erittäin viskoosi liima, joka ei ehdi kulkeutumaan karheen pinnan koloihin ja rajapintaan jää runsaasti ilmakuplia.

Adheesiovoimakkuuden arviointi suoritettiin tässä työssä leikkausjännitystä mitaamalla. Silikonin ollessa elastinen materiaali olisi yksiaksiaalista vetokoetta kannattanut myös kokeilla vaihtoehtona adheesiovoimakkuuden määrittämiseen. Yksiaksiaalisessa vetokokeessa LCP-materiaali olisi kiinnitetty alustaan ja silikoniliimaan olisi liitetty vetotappi. Vetokoe olisi suoritettu vetämällä silikoniin kiinnitet-

tyä tappa suoraan ylöspäin irti LCP-pinnasta. Tosin tässäkin koejärjestelyssä olisi ollut mahdollista, että silikonin repeytyy koheesiovoimien pettäessä ja adheesio silikonin ja LCP:n välillä olisi kestänyt.

9.2 Nestekidepolymeerin pintaominaisuudet

Nestekidepolymeerin pinnan ominaisuuksia tutkittiin ja analysoitiin useilla eri menetelmillä. Kontaktikulmamittauksilla, profilometrillä ja erilaisilla spektroskopiamenetelmillä pyrittiin selvittämään erilaisten plasmaesikäsittelyjen aiheuttamia muutoksia.

9.2.1 Kostutus

Pinnan kostutusominaisuuksia tutkittiin kontaktikulmamittauksilla. Mittauksien tarkoitus oli selvittää, muuttaako plasmakäsittely pintaa hydrofiilisempään suuntaan. Kontaktikulmamittauksen tulokset on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9: LCP:n DI-vedellä suoritettujen kontaktikulmamittausten tuloksia erilaisten plasmakäsittelyjen jälkeen. Plasmakäsittelyissä käsittelyaika (6 min) ja teho (800 W) pidettiin vakioina.

Prosessikaasusuhde O ₂ /Ar (%)	Kontaktikulma (θ)
käsittelemätön	84°
100/0	4°
80/20	6°
25/75	9°
0/100	31°

Happikaasupitoinen plasmakäsittely teki LCP:n pinnasta erittäin hydrofiilisen. Myös argonkaasu muutti pintaa hydrofiilisempään suuntaan, mutta ei kuitenkaan niin paljon kuin happi. Kontaktikulmamittausten avulla valittiin ympäristörasitustesteissä käytettävä plasmakäsittely, joka esiteltiin aiemmin. Pienellä kontaktikulmalla ja paremmalla adheesiovoimakkuudella havaittiin yhteys. Silikoniliiman esipolymeerien polaariset ryhmät kostuttavat pinnat, joilla on pieni kontaktikulma, paremmin. Parempi kostutus johtaa rajapinnan yli olevien sekundääristen vuorovaikutusten lisääntymiseen.

9.2.2 Karheus

Nestekidepolymeerin pinnan karheutta mitattiin ja tutkittiin erilaisten plasmakäsittelyjen aiheuttamia eroja pinnassa. Plasmakäsittelyn pinnan fysikaaliseen muok-

kauskykyyn vaikuttaa pääosin käytetty prosessikaasu. Argonplasma karhentaa pintaa enemmän kuin taas happiplasma aktivoi pintaa kemiallisesti. Profilometrillä mitatut tulokset on esitetty taulukossa 10. Tutkittava LCP-pinta ei ollut muodoltaan aivan tasainen vaan näyte oli hieman kovera, mutta pinnan muodon vaikutus karheuteen suodatettiin, eli tulokset korjattiin vastaamaan suoraa pintaa.

Taulukko 10: LCP:n profilometrimittauksen tulokset. Karheusarvo on keskiarvo mitauksista. Käsittelyaika oli 6 minuuttia ja teho 800 W.

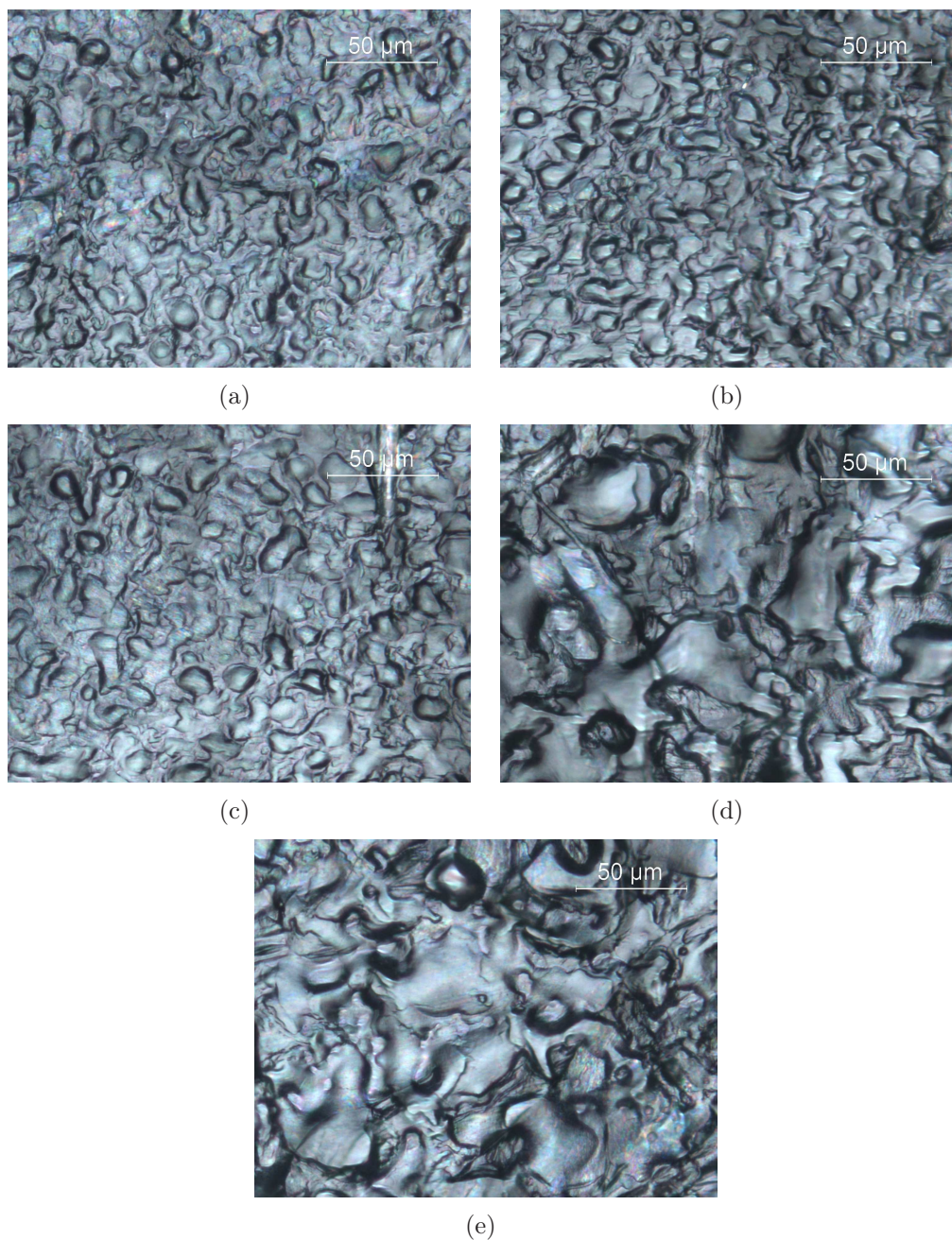
Prosessikaasusuhde O ₂ /Ar (%)	R _a (nm)
käsitlemätön	1102
100/0	420
80/20	427
25/75	1232
0/100	1144

Kuten tuloksista nähdään, happipitoinen prosessikaasu silotti LCP:n pintaa 1 mikrometrinä noin reiluun 400 nanometriin. Argonplasmalla käsitellyssä näytteessä oli havaittavissa pientä karheuden lisääntymistä, mutta karheuden keskipoikkeama säilyi hyvin lähellä käsitlemättömän näytteen arvoa. Profilometrimittauksia suoritettiin näytteen pinnalla pitkittäin ja poikittain useasta eri kohdasta. Mittauksen suunnalla ei ollut väliä vaan karheus oli hyvin samanlainen koko näytteen pinnalla.

Plasmassa on prosessikaasusta muodostettuja ioneita ja vapaita radikaaleja. Plasmakäsittelyn aikana polymeerin molekyylit reagoivat plasmassa olevien ionien kanssa. Ionit reagoivat pinnan polymeerimolekyylien kanssa ja pinnasta irtoaa molekyylejä eri nopeudella. Argonionit eivät reagoi polymeerin kanssa yhtä nopeasti kuin happi-ionit. Hapella tapahtuva käsittely irrottaa polymeerin pinnasta molekyylejä nopeammin. [14]

Optisella mikroskoopilla otetuissa kuvissa (kuva 18) argonkäsitellyissä pinnoissa oli havaittavissa selkeitä muutoksia käsitlemättömään pintaan. Happikäsitelty näytteet sen sijaan näyttivät melko samanlaisilta kuin käsitlemätön pinta.

Profilometrimittauksia suoritettiin myös näytteille, joiden plasmakäsittelyaikaa sekä tehoa vaihdeltiin. Tehon laskiessa plasmassa olevien ioneiden ja vapaiden radikaalien määrä laskee ja lyhyemmällä käsittelyajalla ioneilla on vähemmän aikaa osua ja käsitellä pintaa. Käsittelyajalla sekä tehon suuruudella ei tuntunut olevan vaikutusta pinnan karheuteen, kun plasmakäsittely oli happipitoinen. Erot olivat hyvin pieniä eli huomattavimmat muutokset LCP:n pinnassa tapahtuvat jo hyvin lyhyessä ajassa, jonka jälkeen pinnalla tapahtuvat muutokset ovat pieniä. LCP on kuitenkin suhteellinen pehmeää muovia, joten lyhyempikin käsittelyaika sekä pienempi teho eli vähäisempi plasman määrä riittää muokkaamaan pintaa.

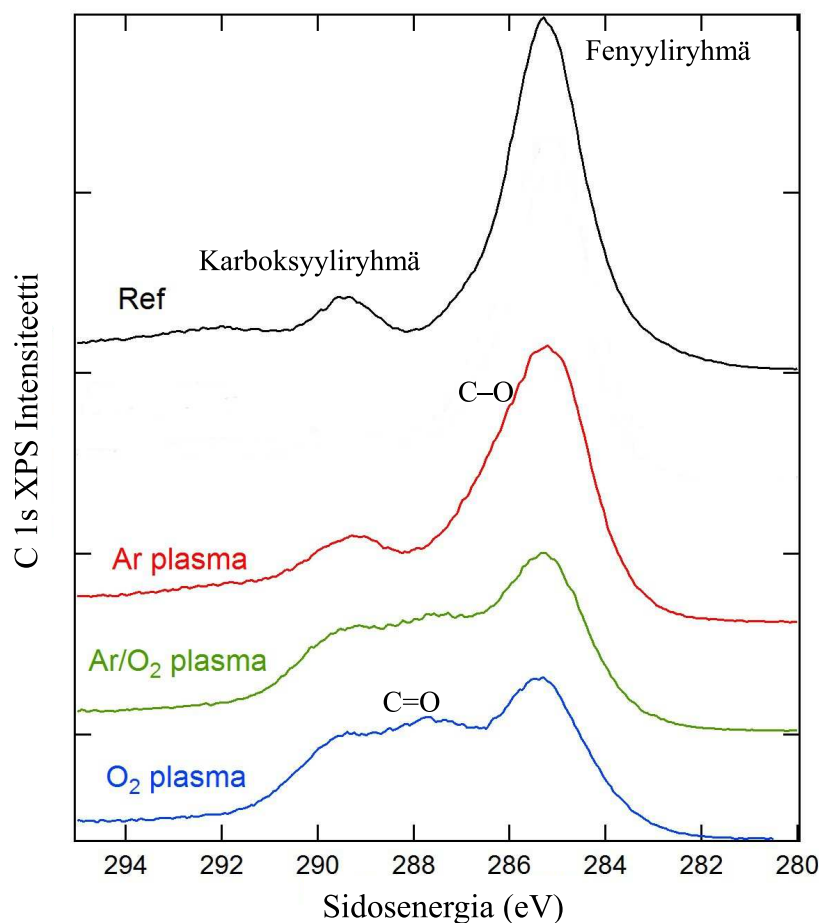


Kuva 18: Erilaisten käsittelyjen jälkeen LCP:n pinnassa on havaittavissa eroja optisella mikroskoopilla tutkittaessa. Kuvissa (a) käsittelemätön pinta, (b) plasmakäsittely: O_2 100%, (c) plasmakäsittely: O_2 80%, Ar 20%, (d) plasmakäsittely: O_2 25%, Ar 75% ja (e) plasmakäsittely: Ar 100%.

9.2.3 Kemiallinen koostumus

XPS-analyysillä saadaan suuntaa antavia tuloksia siitä mitä kemiallisia sidoksia näytteestä voidaan löytää. XPS:lla tutkittiin erilaisia plasmakäsittelyjä, mutta myös rasiustesteissä olleita näytteitä. Tulokset sovitettiin LCP-materiaalin eli Vectran si-

sältämiin fenyyliirenkaisiin, joiden sidosenergia on 284,7 eV [59]. XPS-mittauksista saadut spektrit on esitetty kuvassa 19.



Kuva 19: XPS-spektrit erilaisista käsittelyistä LCP-pinnalla. Referenssinä käytettiin käsittelemätöntä pintaa. Muut näytteet olivat 100%:t argon- tai happikäsittelyt sekä 20% argonia ja 80% happea sisältävä prosessikaasuseos.

Näytteistä löydettiin karboksyyliiryhmiä sekä C–O- ja C=O-tyyppisiä sidoksia. Argonplasmakäsittely lisäsi pinnalla C–O-tyyppisiä sidoksia verrattuna käsittelemättömään näytteeseen. Happiplasmakäsittelyissä näytteissä C=O-tyyppisten sidoksien määrä oli suurempi verrattuna käsittelemättömään ja argonkäsittelyyn LCP-pintaan. O₂/Ar-plasmakäsittely sisälsi suurelta osin happea, joten tämän käsittelyn XPS-spektri oli pelkän happikäsittelyn saaneen näytteen mukainen. O₂/Ar-plasmalla käsitellyt ja rasisuskokeisiin asetetut näytteet muistuttivat hyvin paljon käsittelemätöntä referenssinäytettä. Plasmakäsittely vanhenee ajan myötä eli pinnan mahdollinen korotettu aktiivisuus laskee, kun käsittelystä on kulunut riittävä aika. Tämän takia pinnan kemiallisten ominaisuuksien muuttuminen kohti käsittelemätöntä pintaa keittotestin ja korroosiotestin jälkeen oli odotettavissa.

Käsittelyiden välisiä eroja voi selkeämmin kuvata hiili-happisuhteella ja sen muutoksilla. Näytteiden atomiprosentuaaliset koostumukset on esitetty taulukossa 11.

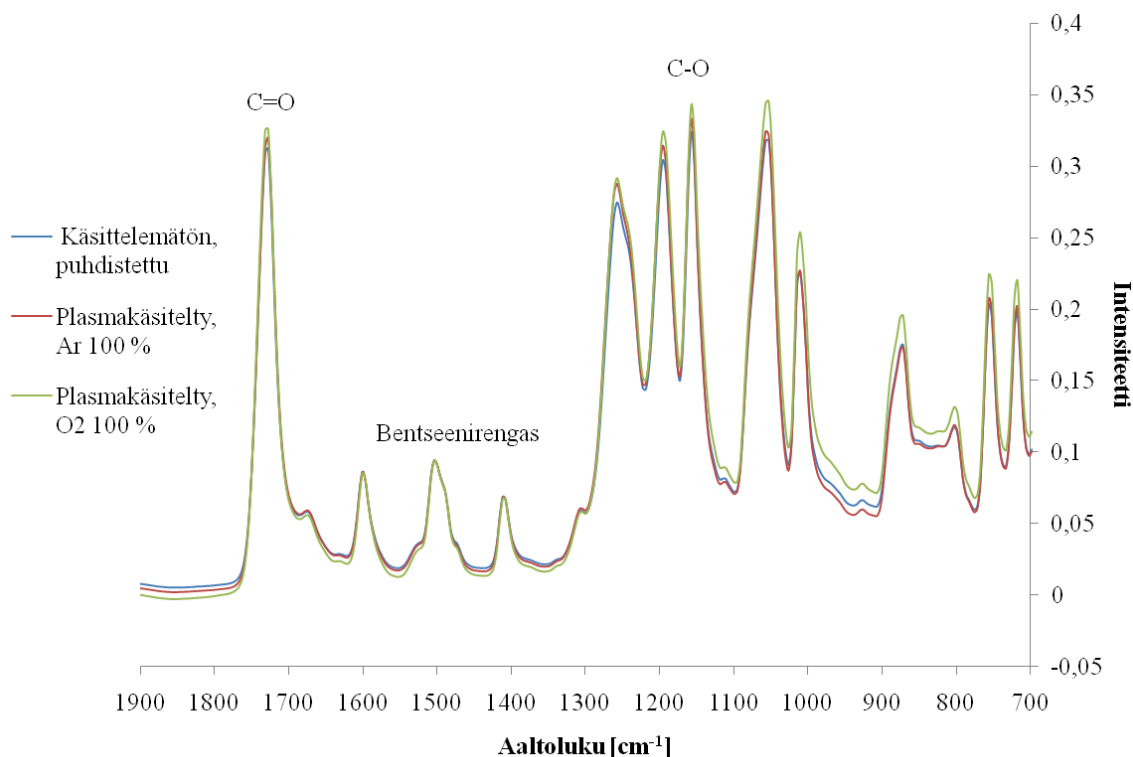
Taulukko 11: XPS-mittauksista saadut hiili-happi-suhteet eri käsittelyille.

Käsittely	Rasitus	Hiili (atomi-%)	Happi (atomi-%)	Muita (atomi-%)
käsitlemätön	-	79	21	-
O ₂ -plasma	-	60	40	-
O ₂ /Ar-plasma	-	62	38	-
Ar-plasma	-	72	28	-
O ₂ /Ar-plasma	BWT-testi, 60 min	80	20	-
O ₂ /Ar-plasma	korroosiotesti, 96 h	66	27	7 (esim. N, Cl, S)

Happipitoisissa käsittelyissä hapen määrä kaksinkertaistuu käsitlemättömään referenssinäytteeseen verrattuna. Pelkällä argonplasmalla käsitellyn pinnan happipitoisuus myös nousi referenssinäytteestä, mikä saattaa viitata hapen sitoutumiseen pinnalle käsittelyn jälkeen tai argonplasman kykyyn muokata pinnan funktionaalisia ryhmiä enemmän hapetta sisältävään suuntaan. Korroosiotestissä olleeseen näytteeseen oli sitoutunut testin aikana korroosiokaasuina käytettyjä aineita, kuten typpeä, klooria ja rikkiä.

Näytteiden pinnan kemiallaa tutkittiin vielä IR-spektroskopiolla. IR-spektroskopiolla voidaan määrittää kvalitatiivisesti materiaalista löytyvät sidosryhmät. Laitteeksi valittiin ATR-kiteella varustettu FTIR-spektroskooppi, jotta näytteiden valmistus ei vaadi mitään lisätoimenpiteitä. Aluksi näytteitä tutkittiin FTIR-laitteella, jossa oli timanttikide ATR-mittauksia varten. Näytteistä ei kuitenkaan tällä menetelmällä saatu tuloksia. Timanttikiteen avulla tapahtuva mittaus ei aina sovellu väriltään mustille materiaaleille. Analyysia päätettiin jatkamaan germaniumkiteellä varustetun spektroskoopin kanssa.

Seuraavaksi näytteitä tutkittiin germaniumkiteellä varustetulla ATR-mittalaitteella. Germaniumkiteen avulla saatiin LCP-materiaalista spektri. Erilaisten plasmakäsittelyjen IR-spektrit on esitetty kuvassa 20. Spektri vastasi hyvin paljon kirjallisuuden mukaisia tuloksia [12], mutta käsittelyiden välisiä eroja oli vaikea tunnistaa.



Kuva 20: IR-spektrit käsittelemättömästä ja plasmakäsitellyistä nestekidepolymeeripinnoista.

Kaikissa näytteissä on selkeästi havaittavissa LCP:lle ominaisia sidosryhmiä eli bentseenirenkaita (1500 cm^{-1}), C–O-sidoksia (1150 cm^{-1}) ja C=O-sidoksia (1730 cm^{-1}) [12, 60]. Plasmakäsittely ei tuonut pinnalle ennestään tuntemattomia ryhmiä vaan lisäsi toisia ryhmiä ja mahdollisesti vähensi toisten sidosten määrää. Tällainen kvantitatiivinen analyysi on mahdollista IR-spektristä piikkien pinta-alojen määrittämisen avulla, mutta spektreille pitää määrittää kalibrointisuorat muilla absoluuttisilla menetelmillä, kuten alkuaineanalyysillä.

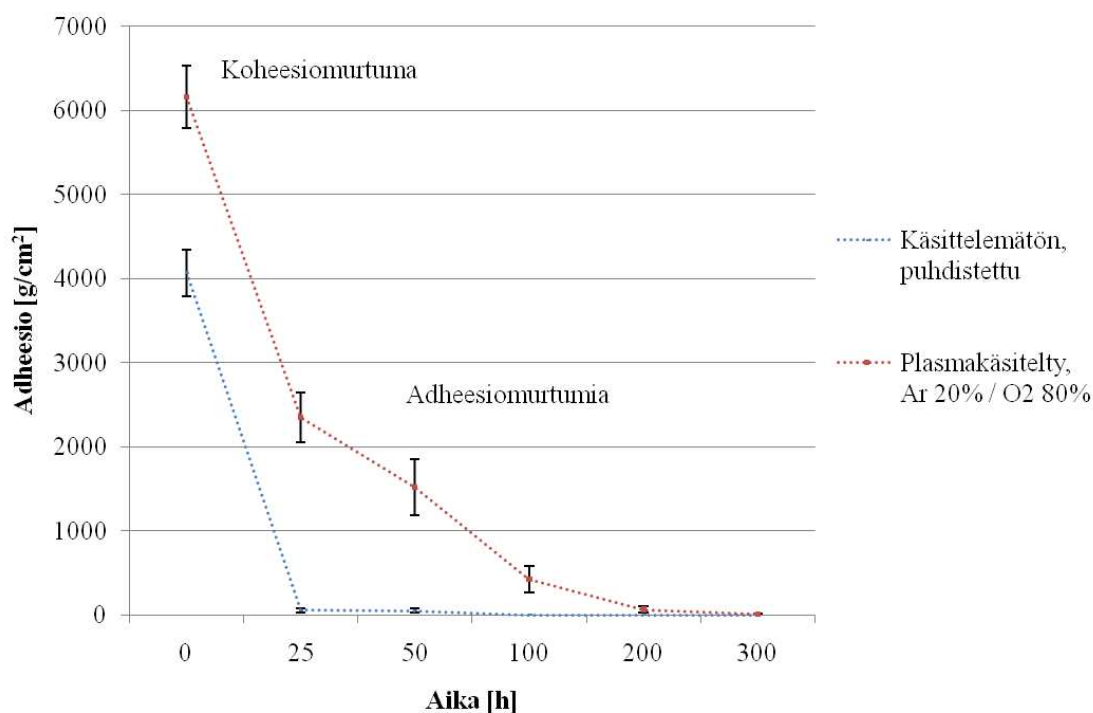
Spektreistä valittiin vertailukohdaksi bentseenirenkaisiin liittyvä piikki 1500 cm^{-1} kohdalla. Kaikki spektrit suhteutettiin toisiinsa tämän piikin mukaisesti. Spektrien piikeissä oli nähtävissä pieniä muutoksia. Plasmakäsitellyissä näytteissä C–O- ja C=O-sidoksien määrä vaikutti hieman kasvaneen verrattuna käsittelemättömään näytteeseen. Happiplasmakäsittelyssä sidosryhmien lisääntyminen tuntui olevan hieman argonkäsittelyä suurempaa. Erot olivat kuitenkin erittäin pieniä ja samasta näytteestä otettujen spektrien vaihtelu oli melko suurta eli tarkkaa analyysia tällä menetelmällä ei voida suorittaa. XPS-tuloksissa happi- ja argonkäsittelyiden välillä oli nähtävissä selkeitä eroja juuri C–O- ja C=O-sidosmäärien välillä.

Käsitellyille LCP-pinnoille ei havaittu muodostuvan C=C-sidoksia, jotka olisivat voineet osallistua kovalenttisten sidosten muodostumiseen silikoniliiman ja LCP:n välille. Näin ollen adheesion muodostuminen LCP:n ja silikonin välille voidaan päätellä johtuvan osin pinnan karheudesta, mutta pääosin rajapinnan yli olevista sekundäri-

sistä vuorovaikutuksista eli vetysidoksista. Rath ryhmineen tutkivat samankaltaisen LCP:n eli Vectra B950 ja silikonikumin seoksen ominaisuuksia. FTIR-mittauksien perusteella he päättelivät silikonikumin muodostavan vetysidoksia LCP:n amino- tai hydroksyyliyhymien kanssa. [61]

9.3 85/85-testi

Ensimmäinen kosteus- ja lämpötilatesti suoritettiin 85/85-testinä. 85/85-testin pitoajat olivat 25, 50, 100, 200 ja 300 tuntia. Työntötestin tulokset on esitetty kuvassa 21.

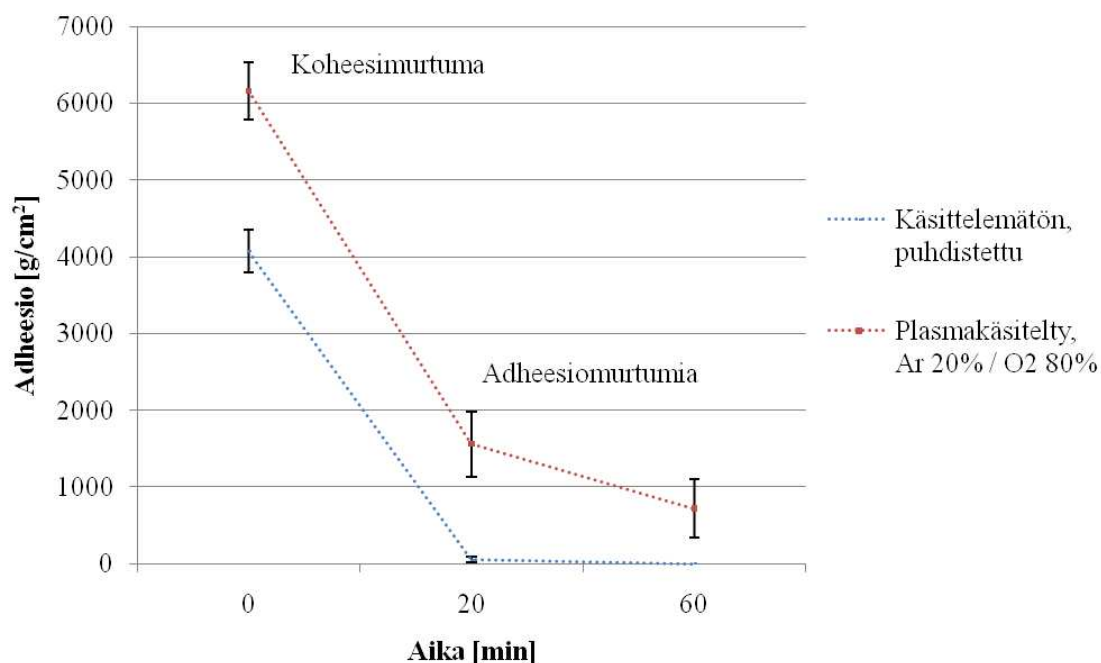


Kuva 21: 85/85-testien jälkeen suoritettujen työntötestien tulokset keskiarvoina. Tuloksiin on merkitty keskiarvon keskivirhe.

Adheesiovoimakkuus väheni merkittävästi jo 25 tunnin jälkeen ja 100 tunnin kohdalla edes plasmakäsitellyissä näytteissä ei ollut enää merkittävää adheesiota. Testiä jatkettiin 300 tuntiin saakka, jolloin adheesio oli tuhoutunut plasmakäsitellyissäkin näytteissä kokonaan.

9.4 Autoklaavitesti

Toinen kosteuden ja lämpötilan yhdistävä testimenetelmä oli autoklaavitesti, jossa oltiin lähellä painekammiotestin olosuhteita. Näytteitä pidettiin autoklaavissa 20 ja 60 minuuttia. Tulokset työntötestistä on esitetty kuvassa 22.

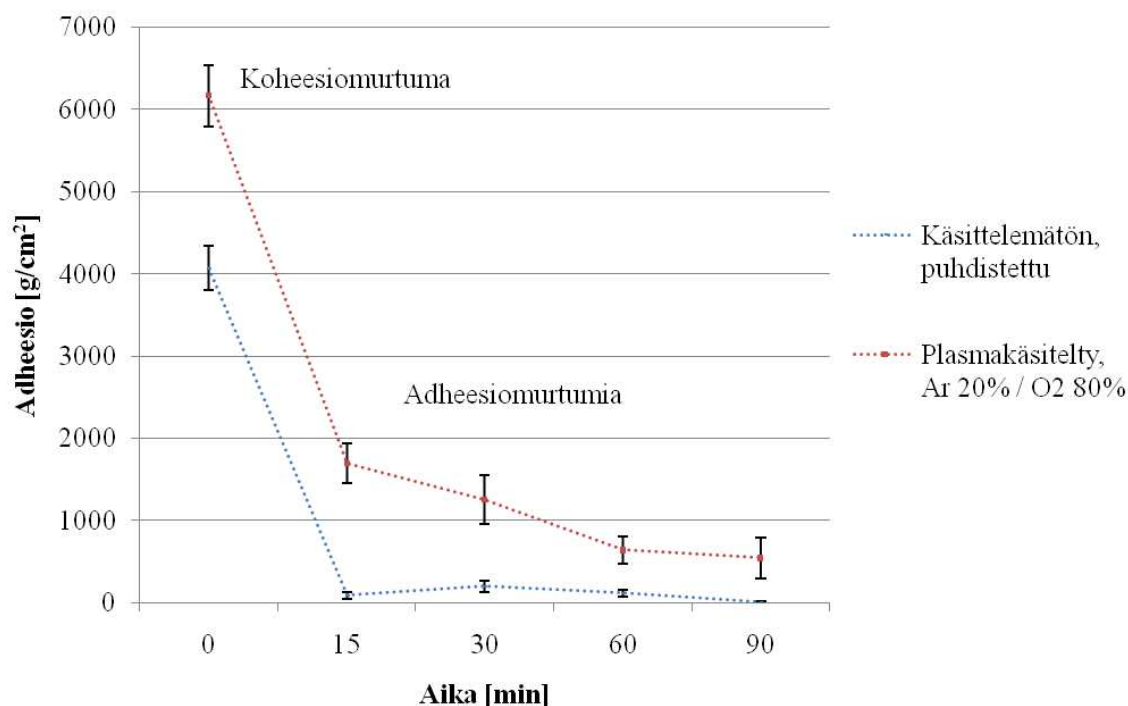


Kuva 22: Autoklaavitestien jälkeen suoritettujen työntötestien tulokset keskiarvoina. Tuloksiin on merkitty keskiarvon keskivirhe.

Autoklaavi on suunniteltu laboratoriovälineiden sterilointiin, joten testiajat olivat melko lyhyitä, mutta kuitenkin riittäviä. Käsitlemättömien näytteiden adheesio heikkeni erittäin huomattavasti jo 20 minuutin pitoajan jälkeen. Plasmakäsitellyissä näytteissä 20 minuuttia riitti heikentämään myös adheesiota. 60 minuutin ohjelman jälkeen käsitlemättömien näytteiden adheesio oli tuhoutunut täysin ja plasmakäsitellyissä näytteiden adheesio voimakkuudessa oli merkittävä pudotus 20 minuutin pitoaikaan verrattuna.

9.5 Keittotesti

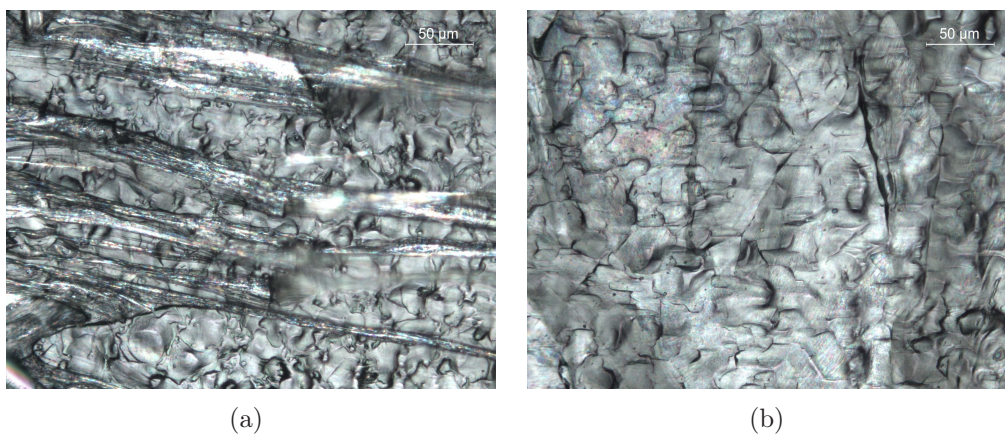
Näytteet asetettiin kiehuvaan DI-veteen 15, 30, 60 ja 90 minuutin ajaksi. Käsitlemättömät näytteet keitettiin eri astiassa kuin plasmakäsitellyt näytteet. Kiehumisen jälkeen näytteet nostettiin pois vedestä puhdastilapaperin päälle ja annettiin kuivua huoneenlämmössä muutaman tunnin ajan. Kun pinnalta oli suurin osa vedestä haihtunut, näytteet työntötestattiin. Työntötestin tulokset on esitetty kuvassa 23.



Kuva 23: Keittotestien jälkeen suoritettujen työntötestien tulokset keskiarvoina. Jokaisen testin kohdalle on merkitty tulosten keskiarvon keskivirhe.

Keittotesti heikensi adheesiota merkittävästi niin käsitlemättömissä ja plasmakäsitellyissä näytteissä. Keittoaika vaikutti myös adheesioon. Rasittamattomissa plasmakäsitellyissä näytteissä adheesio oli voimakkaampi kuin silikonin koheesiovoima. Keittämisen jälkeen myös plasmakäsitellyissä näytteissä silikonin irtosi LCP-kotelon rajapinnasta. Keittoajan pidentyessä adheesiovoimakkuus laski. Käsitlemättömät näytteet eivät kestäneet keittämistä ollenkaan ja adheesiovoimakkuus jäi erittäin pieneksi lyhyelläkin keittoajalla.

Plasmakäsitellyissä näytteissä 15 minuutin keittoajan jälkeen työntötesti aiheutti adheesiomurtuman, mutta mikroskoopilla tarkasteltuna pinnalle jäi vielä hieman silikonin jäämiä (kuva 24). Silikonijäämiä ei jäänyt kaikkiin näytteisiin eikä pidempien keittoaikojen jälkeen missään näytteissä ollut selviä silikonijäämiä.

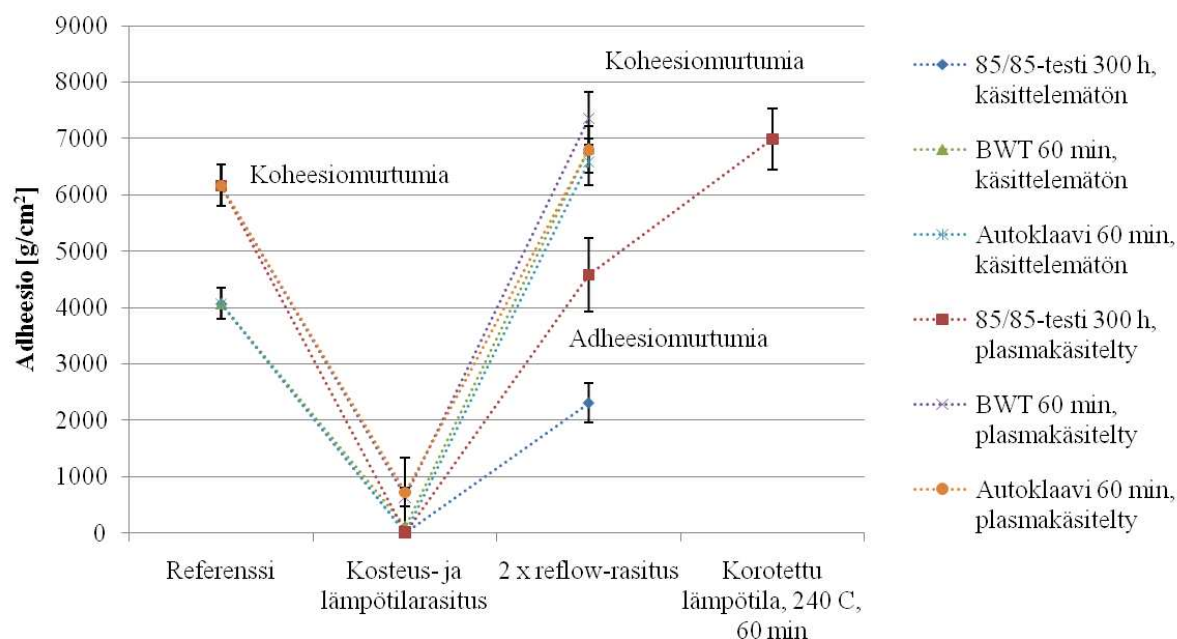


Kuva 24: Mikroskooppikuvin [\(a\)](#) havaittiin plasmakäsitellyn LCP:n pinnalle jääneen pieniä määriä silikonia 15 minuutin keittotestin ja työntötestin jälkeen. Kuvassa [\(b\)](#) puhtaaksi jäänyt plasmakäsitellyn näytteen pinta.

Kaikissa kosteus- ja lämpötilarasitustesteissä saavutettiin plasmakäsitellylle näytteelle samanlaisia adheesiovoimakkuuksia eri käsittelyajoilla. 85/85-testissä 50 tunnin pidon jälkeen adheesiovoimakkuus työntötestissä oli hyvin lähellä autoklaavitestin 20 minuutin ja keittotestin 15 minuutin testien tuloksia. Samoin 100 tunnin pitoajan adheesiotulokset 85/85-testissä vastasivat 60 minuutin pitoaikojen tuloksia autoklaavi- ja keittotesteissä. Alustavaan materiaalien tutkimukseen voisi siis ajatella käytettävän rankempia, mutta lyhyempiä testausmenetelmiä. Lopullisen tuotteen testaamiseen ja tarkastamiseen tulee kuitenkin käyttää standardoituja testausmenetelmiä.

9.6 Reflow-rasitus

Reflow-rasitukseen näytteet asetettiin kosteus- ja lämpötilarasituksien jälkeen. Keittotestistä ja autoklaavitestistä valittiin näytteet, joilla oli 60 minuutin pitoaika. 85/85-testistä reflow-uuniin laitettiin näytteitä 300 tunnin testiajan jälkeen. Työntötestin tulokset on esitetty kuvassa [25](#).



Kuva 25: Kosteus- ja lämpötilarasituksen jälkeen suoritettujen reflow-rasituksen läpikäyneiden näytteiden työntötestien tulokset keskiarvoina. Jokaisen testin kohdalle on merkitty tulosten keskiarvon keskivirhe.

Reflow-rasitus paransi adheesion voimakkuutta verrattuna pelkkään kosteus- ja lämpötilarasitukseen. Pitkään kosteus- ja lämpötilarasituksessa olleille eli 300 tunnin 85/85-testin läpikäyneille näytteille kaksi läpimenoa reflow-uunissa ei riittänyt parantamaan adheesiota aivan alkuperäiselle tasolle ennen rasitustestejä. Murtumat olivat adheesiomurtumia, joten adheesio jäi heikommaksi kuin ennen rasituskokeita. Ennen rasitusta murtumat olivat plasmakäsitellyillä näytteillä koheesiomurtumia. Lyhyemmällä keitto- ja autoklaavitesteissä käyneillä näytteillä adheesiovoimakkuus palasi plasmakäsitellyillä näytteillä rasitustestejä edeltävälle tasolle koheesiomurtumiksi. Myös käsittelemättömällä LCP-pinnoilla adheesiovoimakkuus parantui alkuperäiselle tasolle.

85/85-testissä 300 tuntia olleet näytteet asetettiin vielä korkeaan lämpötilaan pitotestiin, jotta voitiin selvittää palaako adheesiovoimakkuus entiselle tasolle pidemmän lämpöaltistuksen jälkeen. Näytteet asetettiin laboratoriuuniin lämpötilan ollessa 100 °C:ta ja lämpötila nostettiin 240 °C:seen. Lämpötilan nousu kesti 90 minuuttia, jonka jälkeen näytteiden annettiin olla uunissa vielä 60 minuuttia. Näytteet työntötestattiin ja todettiin adheesiovoimakkuuden nousseen ja murtumien olevan koheesiomurtumia.

85/85-testissä 300 tuntia olleita näytteitä pidettiin huoneenlämmössä kuivumassa testin jälkeen 20 päivän ajan. Adheesiovoimakkuus kuivattamisen jälkeen oli edelleen alhainen, lähellä nollaa. Adheesiovoimakkuuden nostaminen kosteusrasituksen

jälkeen tarvitsee siis korotetun lämpötilan.

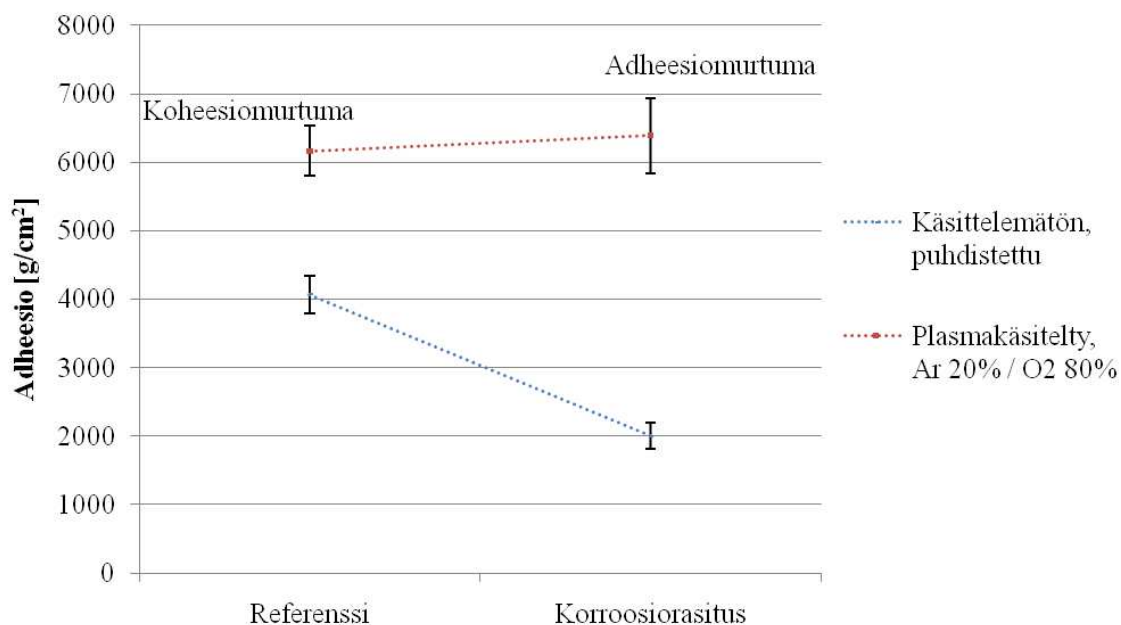
Suurin adheesiota heikentävä tekijä rasiustesteissä on kosteus. Rasiustesteissä kosteus eli vesimolekyylit pyrkivät tunkeutumaan rajapintaan. Vesimolekyylit heikentävät rajapinnan vetysidoksia ja katkovat niitä. Silikoni ja LCP muodostavat sidoksia rajapintaan päässeiden vesimolekyylien kanssa ja väliin jäävä vesikerros toimii voiteluaineena materiaalien välissä. Pitoajoiltaan lyhyissä rasiuksissa vesimolekyylit pääsevät vain liitoksen reuna-alueille, joten työntötestissä murtuma alkaa adheesio-murtumana ja etenee rajapintaa pitkin koko liitoksen lävitse. Pidemmissä kosteus-rasiuksissa vesimolekyylit ehtivät kulkeutua liitoksessa koko rajapinnan alueelle ja muodostaa kattavan vesikerroksen, jolloin työntötestissä adheesio voimakkuus jää erittäin vähäiseksi.

Korkea lämpötila korjasi kosteusrasiuksissa aiheutuneita tuhoja adheesiovoimakkuuden kannalta. Lämpötilan korjaava vaikutus perustuu veden haihtumiseen rajapinnalta ja vetysidosten uudelleenmuodostumiseen rajapinnan yli silikonin ja LCP:n välille. Tämä todistaa adheesio muodostuvan pääosin sekundäärisistä vuorovaikutuksista, koska on epätodennäköistä, että kovalenttiset sidokset uudelleenmuodostuisivat rajapinnan yli veden poistuttua. Lyhytaikainen lämpötilan nostaminen ei ehdi kuivattaa pitkässä kosteusrasiuksessa kokonaan kastunutta rajapintaa vaan veden haihtuminen vaatii aikaa. Pelkkä rajapinnan kuivattaminen huoneenlämmössä ei riittänyt vahvistamaan liitosta kosteusrasiuksen jälkeen.

Lefebvre ryhmineen ovat tutkineet veden vaikutusta epoksin ja lasin väliseen adheesioon. Adheesio heikkeni selkeästi, kun suhteellinen kosteus oli 70 % tai enemmän. Syy adheesio heikkenemiseen löytyi epoksin rakenteen heikentymisestä. Veden havaittiin tunkeutuvat epoksin sisään ja häiritsevän epoksimatriisin sisäisiä vetysidoksia. He testasivat myös epoksin ja rajapinnan kuivattamisen vaikutusta. Kosteudelle altistettu liitos kuivatettiin korotetussa lämpötilassa ja he totesivat adheesio paranevan kun vesi poistettiin rajapinnasta ja epoksin sisältä. [62, 63] Tutkimusryhmä oli siis saavuttanut samankaltaisia tuloksia vetysidosten ja veden vuorovaikutuksen kannalta kuin mihin tässä työssä on päädytty.

9.7 Korroosiorasitus

Korroosiorasituksessa käytettiin kupariliuskoja referensseinä, joilla voitiin varmistaa korroosiokaasujen määrä testin aikana. GR-63-GORE-standardin mukaan kupariliuskan massa muutos tulisi olla $3,1 - 4,1 \text{ mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{vrk})$. Kupariliuskojen pinta-ala ja testin pitovuorokausien avulla laskettu liuskojen massa muutos jäi testissä $2,1 \text{ mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{vrk})$. Korroosiotestin jälkeen näytteet työntötestattiin ja tulokset on esitetty kuvassa 26.



Kuva 26: Monikaasukaapissa suoritettun korroosiotestin jälkeen suoritettujen työntötestien tulokset keskiarvoina. Keskiarvon keskivirheet on merkitty tulosten kohdalle.

Korroosiorasitus heikensi adheesiota LCP:n ja silikonin välillä käsittelemättömillä näytteillä noin 50 %. Plasmakäsitellyissä näytteissä adheesiovoimakkuuden tulokset olivat melkein samat, mutta korroosiorasituksessa olleilla näytteillä murtuma eteni rajapinnassa eikä silikonin sisällä. Korroosiorasitus heikensi siis myös plasmakäsitellyjä näytteitä.

Korroosiotestissä kaasujen vaikutus adheesiovoimakkuuteen oli vähäinen. Testissä oli 30 % suhteellinen kosteus, joka osaltaan toimii adheesiota heikentävänä tekijänä. Korroosiokaasujen vaikutus adheesion voimakkuuteen ulottuu pääosin silikonin silloittamiseen eli silikoni kovettuu. Kovempaa silikoninystyä työnnettäessä voimat kohdistuvat rajapintaan eri tavalla. Energiaa ei kulu enää elastisen silikonin muodonmuutokseen, vaan se kulkeutuu rajapinnalle, jolloin pienempi energia riittää irrottamaan silikonin LCP:n pinnasta.

10 Yhteenveto

Tässä diplomityössä tutkittiin plasmakäsittelyn nestekidepolymeerin ja silikoniliiman välisen adheesion heikkenemistä ympäristörasitustesteissä. Plasmakäsittely suoritettiin happi- ja argonkaasujen seoksella ja adheesion havaittiin paranevan huomattavasti käsittelemättömään pintaan verrattuna.

Nestekidepolymeerin pintaa analysoitiin erilaisilla menetelmillä ja yritettiin selvittää millaisia muutoksia eri kaasuilla suoritettu plasmakäsittely aiheutti pinnassa. Kontaktikulmamittauksilla selvitettiin LCP-pinnan kostumiskykyä ja mittaukset suoritettiin käyttämällä DI-vettä. Happipitoisissa käsittelyissä kontaktikulma oli erittäin pieni, noin 5° luokkaa ja argonplasmalla käsitellyllä pinnalla kontaktikulma oli noin 30° kun lähtöarvo käsittelemättömällä pinnalla oli noin 85° .

Pinnan karheutta tutkittiin profilometrillä ja happipitoisen plasmakaasun havaittiin silottavan pintaa. Pääosin argonia sisältävä prosessikaasu karhensi pintaa hieman verrattuna käsittelemättömään pintaan. Happiplasmalla käsitellyissä näytteissä siilempi pinta mahdollisti pienemmän kontaktikulman ja paremman kostuvuuden.

Röntgenfotoelektroni- ja infrapunaspektroskopiaalla tehdyissä pinta-analyyseissä todettiin pinnan koostuvan useista erilaisista funktionaalisista sidosryhmistä. Plasmakäsittelyjen erot olivat tällä tasolla tutkittuna pieniä, mutta XPS-menetelmällä saatiin selville happipitoisen plasmakäsittelyn lisäävän pinnalle hiilen ja hapen kaksoisidoksia, kun taas argonpitoinen käsittely lisäsi hiilen ja hapen välisiä yksöisidoksia. Pinta-analyysien ja kirjallisuuden avulla silikonin ja nestekidepolymeerin välinen adheesio oletettiin muodostuvan pääosin vetysidoksista.

Adheesion voimakkuuden mittaaminen toteutettiin leikkausjännityskokeella eli työntötestillä. Nestekidepolymeerikotelon pinnalle levitetty silikonitippa irrotettiin pinnasta työntämällä sitä vaakatasossa kasvavalla voimalla. Työntötesti suoritettiin näytteille rasiustestien jälkeen. Ympäristörasituksilla pyrittiin heikentämään liitoksen voimakkuutta ja selkeitä eroja saatiin aikaan.

Rasiustestaus keskittyi kosteuden, lämpötilan ja korroosiokaasujen mahdollisiin vaikutuksiin. Lämpötila- ja kosteusrasiustestit suoritettiin 85/85-pitotestinä, autoklaavissa sekä keittotestillä. Kaikkien rasiusten alla adheesio heikkeni merkittävästi. Olosuhteeltaan miedoin 85/85-testi vaati pitkiä pitoaikoja, kun taas autoklaavissa sekä keittotestissä vastaava adheesion voimakkuuden heikkeneminen saatiin aikaan paljon lyhyemmässä ajassa.

Lämpötila- ja kosteusrasiustestien jälkeen osa näytteistä asetettiin korkeaan lämpötilaan eli reflow-uuniin. Korotettu lämpötila paransi adheesiota kosteustestien jälkeen melkein rasittamattomien näytteiden lähtötasolle. Lyhyiden kosteus- ja lämpötilarasiusten jälkeen hyvin lyhytaikainen pito korkeassa lämpötilassa riitti korjaamaan kosteuden aiheuttamia tuhoja, mutta pidempien pitoaikojen jälkeen vaadittiin myös pidempi altistus lämpötilalle.

Korroosiokaasuilla ei havaittu suurta vaikutusta adheesion voimakkuuteen. Korroosiokaasut saattavat ristsilloittaa silikonin tehden siitä entistä kovemman, jolloin

työntötestin rasitus kohdistuu rajapinnalle eri tavalla kuin rasittamattomassa näytteessä. Korroosiorasituksessa oli myös hieman korotettu lämpötila ja kosteusprosentti, joka vaikutti eniten adheesion heikkenemiseen.

Adheesion heikkenemisessä kosteus on suurin vaikuttaja. Työn tulosten ja kirjallisuuden perusteella voidaan olettaa, että kun vesi tunkeutuu rajapintaan, se tuhoaa osan LCP:n ja silikonin välisistä vetysidoksista. Korotettu lämpötila poistaa vettä rajapinnasta ja mahdollistaa vetysidosten uudelleenmuodostumisen.

Adheesion muodostumisessa parhaimmat tulokset saadaan aikaan monen eri mekanismin yhteistyöllä. Myös adheesion heikkeneminen tapahtuu usealla eri mekanismilla etenkin, kun ympäristössä vallitsevat olosuhteet sisältävät useita erilaisia rasituksia samanaikaisesti. Silikonin ominaisuuksia tulee tutkia tarkemmin, jotta voitaisiin selvittää adheesion todellinen voimakkuus nestekidepolymeeriin plasmaesikäsittelyjen jälkeen.

Viitteet

- [1] Chaudhury, M. ja Pocius, A. V. *Adhesion Science and Engineering 2, Surfaces, Chemistry & Applications*. Kappale 1, Berg, J. C. *Semi-empirical strategies for predicting adhesion*. Elsevier, 2002.
- [2] Kinloch, A. J. *Adhesion and Adhesives – Science and Technology*. Chapman and Hall, 1987.
- [3] Lee, L-H. *Fundamentals of adhesion*. Plenum Press, 1991.
- [4] Turunen, M. P. K., Laurila, T., ja Kivilahti, J. K. *Evaluation of the Surface Free Energy of Spin-Coated Photodefinable Epoxy*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, vol. 40, 2002, s. 2137 – 2149.
- [5] Billmeyer, F. W. *Textbook of Polymer Science*. John Wiley & Sons, 3. painos, 1984.
- [6] Eskelinen, M. ja Kivilahti, J. *Sähköäjohtavat liimat*. Raportti, TKK-MOP-C8, Teknillinen korkeakoulu, 1995.
- [7] Ge, J., Turunen, M. P. K. ja Kivilahti, J. K. *Surface Modification of a Liquid-Crystalline Polymer for Copper Metallization*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, vol. 41, 2003, s. 623 – 636.
- [8] Clarson, S. J. ja Semlyen, J. A. *Siloxane Polymers*. PTR Prentice Hall, 1993.
- [9] Wang, X., Engel, J. ja Liu, C. *Liquid crystal polymer (LCP) for MEMS: processes and applications*. Journal of Micromechanics and Microengineering, vol. 13, 2003, s. 628 – 633.
- [10] Chiang, W. K., Chan, Y. C., Ralph, B. ja Holland, A. *Adhesive strength of flip chip packages*. International Journal of Adhesion & Adhesives, vol. 28, 2008, s. 109 – 119.
- [11] Vázquez, A. V., Broughton, A. P., Shephard, N. E., Rhodes, S. M. ja Chen, Z. *Molecular Structures of the Buried Interfaces between Silicone Elastomer and Silane Adhesion Promoters by Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulations*. ASC Applied Materials & Interfaces, vol. 2, nro 1, 2010, s. 96 – 103.
- [12] Wang, B. Eberhardt, W. ja Kück, H. *Influence of argon plasma pretreatment on properties of liquid crystal polymer*. Journal of Materials Science, vol. 40, 2005, s. 3535 – 3538.
- [13] Kurihara, Y., Ohata, H., Kawaguchi, M., Yamazaki, S. ja Kimura, K. *Improvement of Adhesion Between Liquid Crystalline Polyester Films by Plasma Treatment*. Journal of Adhesion Science and Technology, vol. 22, 2008, s. 1985 – 2002.

- [14] Wang, B. Eberhardt, W. ja Kück, H. *Adhesion of PVD layers on liquid crystal polymer pretreated by oxygen-containing plasma*. Vacuum, vol. 79, 2005, s. 124 – 128.
- [15] Zhang, Q., Nyborg, L., Jelvestam, U., Lai, Z., Cheng, Z. ja Liu, J. *Adhesion Study of Copper Layer Deposited onto Liquid Crystalline Polymer for Electronic Packaging*. Conference on High Density Microsystem Design and Packaging and Component Failure Analysis, HDP'05, 2005.
- [16] Tomanek, A. *Silicones & Industry*. München, Wacker-Chemie GmbH, 1992.
- [17] Erä, V. *Silikonien valmistus, ominaisuudet ja käyttö*. Muoviyhdistyksen kirjasarja, 1988.
- [18] Aranguren, M. I. *Crystallization of polydimethylsiloxane: effect of silica filler and curing*. Polymer, vol. 39, nro 20, 1998, s. 4897 – 4903.
- [19] Wnek, G. E. ja Bowlin, G. L. *Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering*. Marcel Dekker, 2004.
- [20] JEDEC Solid State Technology Association -standardi, *High Temperature Storage Life*. JESD22-A103C, Joulukuu 2004.
- [21] JEDEC Solid State Technology Association -standardi, *Temperature Cycling*. JESD22-A104D, Maaliskuu 2005.
- [22] JEDEC Solid State Technology Association -standardi, *Thermal Shock*. JESD22-A106B, Kesäkuu 2004.
- [23] JEDEC Solid State Technology Association -standardi, *Power and Temperature Cycling*. JESD22-A105C, Tammikuu 2004.
- [24] Leung, S. Y. Y., Lam, D. C. C., Luo, S. ja Wong, C. P. *The role of water in delamination in electronic packages: degradation of interfacial adhesion*. Journal of Adhesion Science Technology, vol. 18, nro 10, 2004, s. 1103 – 1121.
- [25] IEC-standardi 60068-2-67, *Environmental testing, part 2, Damp heat, steady state accelerated test primarily intended for components*. Joulukuu 1995.
- [26] Park, J., Harlow, D. G. ja Nied, H. F. *Characterization of Interfacial Adhesion Damage Induced by Accelerated Life Testing*. IEEE TRANSACTIONS ON ADVANCED PACKAGING, vol. 23, nro 1, helmikuu 2000, s. 100 – 108.
- [27] JEDEC Solid State Technology Association -standardi, *Highly-Accelerated Temperature and Humidity Stress Test (HAST)*. JESD22-A110C, Tammikuu 2009.
- [28] JEDEC Solid State Technology Association -standardi, *Accelerated Moisture Resistance - Unbiased HAST*. JESD22-A118, Joulukuu 2000.

- [29] JEDEC Solid State Technology Association -standardi, *Steady State Temperature Humidity Bias Life Test*. JESD22-A101C, Maaliskuu 2009.
- [30] IPC/JEDEC -standardi, *JOINT INDUSTRY STANDARD: Moisture/Reflow Sensitivity Classification for Nonhermetic Solid State Surface Mount Devices*. J-STD-020D.1, Maaliskuu 2008.
- [31] JEDEC Solid State Technology Association -standardi, *Board Level Drop Test Method of Components for Handheld Electronic Products* JESD22-B111, Heinäkuu 2003.
- [32] JEDEC Solid State Technology Association -standardi, *Mechanical Shock*. JESD22-B104C, Joulukuu 2004.
- [33] Suotula, L. *Tärinätestauksen edelleenkehittäminen vastaamaan pudotustestauksia eri lämpötiloissa*. Diplomityö, Espoo, Teknillinen korkeakoulu, 2007.
- [34] JEDEC Solid State Technology Association -standardi, *Vibration, Variable Frequency*. JESD22-B103B, Kesäkuu 2006.
- [35] Dillard, D. A. ja Pocius, A. V. *Adhesion Science and Engineering 1, The Mechanics of Adhesion*. Kappale 10, Shephard, N. *Stresses and fracture of elastomeric bonds*. Elsevier, 2002.
- [36] JEDEC Solid State Technology Association -standardi, *Salt Atmosphere*. JESD22-A107B, Tammikuu 2004.
- [37] Hämeen ammattikorkeakoulun internet-sivut. *Sää- ja olosuhdetestaus*. [Viitattu 26.10.2010.] Saatavissa: http://portal.hamk.fi/portal/page/portal/HAMK/Tutkimus_ja_kehitys/Osaamiskeskittymat/Ohutlevykeskus/Olosuhdetestaus.
- [38] Seppälä, J. *Polymeeriteknologian perusteet*. Otatieto, 6. painos, 2008.
- [39] Allen, N. S. ja Edge, M. *Fundamentals of polymer degradation and stabilisation*. Elsevier Science Publishers Ltd, 1992.
- [40] Eikeland, M. S., Hägg, M.-B., Brook, M. A., Ottøy, M. ja Lindbråthen, A. *Durability of Poly(dimethylsiloxane) When Exposed to Chlorine Gas*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 85, 2002, s. 2458 – 2470.
- [41] Oesch, S. ja Faller, M. *Environmental effects on materials: The effect of the air pollutants SO₂, NO₂, NO and O₃ on the corrosion of copper, zinc and aluminium. A short literature survey and results of laboratory exposures*. Corrosion Science, vol. 39, nro 9, 1997, s. 1505 – 1530.
- [42] Suojoki, M. *UV-valon ja lämmön vaikutukset polyolefineihin*. Opinnäytetyö, Lahden Ammattikorkeakoulu, 2006.

- [43] Ketola, B., McIntosh, K. R., Norris, A. ja Tomalia, M. K. *Silicones For Photovoltaic Encapsulation*. 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2008.
- [44] Amerasekera, E. A. *Failure Mechanisms in Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, 2. painos, 1997.
- [45] McLinn, J. A. *Reliability Predictions – More than the Sum of the Parts*. IEEE, 2008.
- [46] Suhir, E., Lee, Y. C. ja Wong, C. P. *Micro- and Opto-Electronic Materials and Structures: Physics, Mechanics, Design, Reliability, Packaging; Volume 2*. Kappale 7, Chan, H. A. *Fundamentals of Reliability and Stress Testing*. Springer, 2007.
- [47] Mattila, T. *Reliability of High-density Lead-free Solder Interconnections Under Thermal Cycling and Mechanical Shock Loading*. Väitöskirja, Teknillinen korkeakoulu, 2005.
- [48] Tummala, R. R. *Fundamentals of Microsystems Packaging*. McGraw-Hill, 2001.
- [49] Frisk, L. ja Cumini, A. *Reliability of ACA bonded flip chip joints on LCP and PI substrates*. Soldering & Surface Mount Technology, vol. 18, nro 4, 2006, s. 12 – 20.
- [50] Teverovsky, A. *The Significance of Glass Transition Temperature of Molding Compounds for Screening and Reliability Qualification of COTS PEMs*. SPIE Proceedings Series, 2003.
- [51] Dow Corning, Technical Library, Electronics Solutions, *Die Encapsulant Benefits of Silicone - CTE*. [Viitattu 15.2.2011.] Saatavissa: http://www.dowcorning.com/content/etronics/etronicsdieenc/etronics_den_tutorial11.asp?DCWS=Electronics&DCWS=
- [52] Donald, A. M. ja Windle, A. H. *Liquid crystalline polymers*. Cambridge University Press, 1992.
- [53] JEDEC Solid State Technology Association -standardi, *Solder Ball Shear*. JESD22-B117A, Lokakuu 2006.
- [54] Awaja, F., Gilbert, M., Kelly, G. Fox, B. ja Pigram, P. J. *Adhesion of polymers*. Progress in Polymer Science, vol. 34, 2009, s. 948–968.
- [55] Skoog, D. A., Holler, F. J. ja Nieman, T. A. *Principles of Instrumental Analysis*, Harcourt Brace College, 5. painos, 1998.
- [56] The University of Edinburgh, verkkomateriaali. *IR Spectroscopy*. [Viitattu 29.12.2010.] Saatavissa: http://www.chem.ed.ac.uk/bunsen_learner/ir.html.

- [57] American Society for Testing and Materials -standardi. *Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water*. ASTM C20 – 00, 2010.
- [58] Savolainen, P. ja Kivilahti, J. *Adhesiivinen liittäminen*. Raportti, TKK-MOP-C4, Teknillinen korkeakoulu, 1990.
- [59] Beamson, G. ja Briggs, D. *High Resolution XPS of Organic Polymers, The Scienta ESCA300 Database*. John Wiley & Sons, 1992.
- [60] Silverstein, R. M., Webster, F. X. ja Kiemle, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons, 7. painos, 2005.
- [61] Rath, T., Kumara, S., Mahaling, R. N., Khatua, B. B., Das, C. K. ja Yadaw S. B. *Mechanical, morphological and thermal properties of in situ ternary composites based on poly(ether imide), silicone rubber and liquid crystalline polymer*. Materials Science and Engineering A, vol. 490, 2008, s. 198 – 207.
- [62] Lefebvre, D. R., Takahashi, K. M., Muller, A. J. ja Raju, V. R. *Degradation of epoxy coatings in humid environments: the critical relative humidity for adhesion loss*. Journal of Adhesion Science Technology, vol. 5, nro 3, 1991, s. 201 – 227.
- [63] Lefebvre, D. R., Elliker, P. R., Takahashi, K. M., Raju, V. R. ja Kaplan, M. L. *The critical humidity effect in the adhesion of epoxy to glass: role of hydrogen bonding*. Journal of Adhesion Science Technology, vol. 14, nro 7, 2000, s. 925 – 937.